Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

172. BAND, 3. HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 28. JANUAR 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 172 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Tripathi, D. N, and S. N. Tewari, The Determination, in Forensic Toxicology, of Metallic Poisons by Paper Chromatography 161

Issa, I, M., and M. Hamdy, Oxidations with Potassium Permanganate in the Presence of Fluoride. II. Determination of Quadrivalent Selenium 162

Khalifa, H., A. M. Amin and F. A. Osman, The Acid-Base Properties of Fast Grey R. A. With 7 Figures in the Text 167

Fischer, W., und U. Uhlich, Nachweis von Pflanzenschutzwirkstoffen in Mischung miteinander mit Hilfe der Infrarot-Spektrographie. I. Mitteilung. Mit 1 Textabbildung 175

Gottschalk, G., Komplexometrische Aluminiumbestimmungen mit Dithizon als Indicator 192

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

The Determination, in Forensic Toxicology, of Metallic Poisons by Paper Chromatography

By

DHARAM NARAIN TRIPATHI and SWARUP NARAIN TEWARI

(Received April 28, 1959)

The metallic salts may be taken accidently as the results of industrial contamination or as the result of deliberate administration as to relieve the victim of his belongings. Accordingly, the poisonous metals have to be looked for and eliminated in all cases of suspected poisoning. Amongst the metallic poisons arsenic, antimony, mercury, copper, lead, zinc, bismuth and barium are to be eliminated in suspected poisoning cases. The recent chromatographic technique has several advantages over the old method used by chemists. The paper deals with the application of paper chromatographic technique for the detection of poisonous metals in the viscera, vomit stomach washes and other miscellaneous exhibits received for the examination in the forensic laboratory.

The viscera are cut into small pieces and part of them is taken in a porcelain basin along with other exhibits and heated in a muffel furnace. The basin is taken out and the remaining residue is dissolved in dilute hydrochloric acid and concentrated to a small bulk. A drop of this solution is placed at the centre of a Whatman No. 1 filter paper. The solvent used for irrigating the chromatogram was a mixture of n-butanol saturated with 1 N hydrochloric acid as used by the author[1] previously. The wick was applied as the centre of the filter paper and the whole system was kept in a closed chamber at 20° C. After the development, the paper was dried and sprayed with a solution of diphenylcarbazide, which gave coloured bands for different metallic salts as given in the Table.

Table

Metallic poisons	Colour of bands	R_f values
Lead	Grey	0.00
Copper	Green	0.10
Bismuth	Orange	0.63
Zinc	Red	0.71
Mercury	Greyish red	0.96

For the detection of arsenic and antimony another chromatogram is run (solvent mixture being acetylacetone saturated with water to which 0.5% HCl and 25% of acetone are added) which after drying is sprayed with a solution of dithizone in chloroform. The antimony forms a band R_f 0.53 and arsenic R_f 0.18. Barium is detected by spraying the chromatogram with rhodizonic acid: R_f 0.45.

The chromatographic technique is the quickest of all the methods hitherto employed in the laboratories.

A more detailed account will form the subject matter for further communication.

References

[1] Tewari, S. N.: Naturwissenschaften **41**, 229 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 287 (1955).

Dharam Narain Tripathi, Swarup Narain Tewari
"Clinical Laboratory" 18/3A, The Mall, Kanpur (India)
(Present address: Home-office, Forensic Science-Laboratory, London)

Chem. Department, Fac. Science, Cairo University and Assiut Univ.
(Assiut, Egypt UAR)

Oxidations with Potassium Permanganate in the Presence of Fluoride*

II. Determination of Quadrivalent Selenium

By

I. M. Issa and M. Hamdy

(Received August 5, 1959)

Tomíček et al.[7] oxidized selenite with excess permanganate using arsenite for titrating the excess oxidant. These authors accelerated the reaction by heating on a water bath, a process which is accompanied in most cases with considerable errors due to the thermal decomposition of permanganate in highly alkaline solutions[1]. Issa, Eid and Issa[2] developed a method consisting in the addition of selenite to an excess of potassium permanganate solution made 1 N with respect to sodium hydroxide and leaving the reaction to undergo completion in the cold. The completeness of the reaction is ascertained by measuring the potential of a bright platinum electrode immersed in the titration vessel till equilibrium is attained, a process which needs always from 10—15 minutes. The excess permanganate was then titrated with formic acid of the appropriate concentration.

Strecker and Schartow[6] determined selenite in solutions containing not more than 0.06 g of selenium by treatment with 50 ml of 0.025 M hydrazine sulfate solution. After precipitating metallic selenium, the excess hydrazine was determined by iodate or bromate.

Quadrivalent selenium could be determined also by mixing with an excess of $KMnO_4$ in acid medium in presence of sodium phosphate. After complete oxidation the excess permanganate is reduced with an excess of ferrous iron followed by titrating the excess of the latter with $KMnO_4$[5].

The present study deals with the reaction between potassium permanganate and quadrivalent selenium in sulfuric acid medium in presence of

* Part I: Issa, I. M., and M. Hamdy, Z. analyt. Chem. **172**, 94 (1960).

sodium fluoride. The method represents an application of the permanganate-fluoride system in connection with mercurous as a back titrant for excess permanganate, for the determination of Se^{4+}.

Experimental

Solutions Used

Mercurous nitrate (0.1413 N) and potassium permanganate (0.0883 N and 0.1010 N) were prepared as given before[4]. Sodium selenite (0.0915 N) was prepared from the c. p. product by dissolving in bidistilled water and standardized by the method of Issa and Issa[3].

Other reagents include 9 N sulfuric acid, 2% NaF and 0.25 M copper sulfate solutions.

Working Procedure

To an excess of potassium permanganate solution containing 50—75 ml of 2% sodium fluoride solution and 4—7 ml of 9 N sulfuric acid, a certain volume of the Se^{4+} solution is added dropwise while stirring. The mixture is allowed to stand for about 10 minutes, followed by determining the excess of permanganate by one of the following methods after adding an adequate amount of 0.25 M $CuSO_4$ solution: a = Back titration with mercurous mercury. b = Addition of an excess of mercurous solution and back titrating the excess mercurous with potassium permanganate solution.

A blank should be made without the selenite solution following the same procedure, because as was shown before, the addition of Cu^{2+} consumes a certain amount of $KMnO_4$.

Results

The results obtained under a variety of conditions are given in Tables 1—4. From these results it is apparent that the above two procedures give good results compared to other methods recommended in the literature.

On titrating selenite solutions containing sodium fluoride and sulfuric acid with potassium permanganate, the reaction was found to be very sluggish. Trials were made to enhance the reaction by heating but they were all unsuccessful. Thus on heating to about 60° C or 70° C, the reaction was a little accelerated at the beginning but it became soon sluggish as the selenite concentration decreased so that a drop of permanganate existed for about one minute before being consumed in the reaction, a time which is longer than that necessary for the disappearance of the permanganate color at the end point in a similar titration of the Hg_2^{2+}. At 80° C manganese oxides were precipitated as reduction products in spite of the presence of sodium fluoride, and the reaction remained sluggish. Catalysts were also tried to enhance the reaction, such as silver nitrate and copper sulfate but all of them did not affect the rate of reaction to an extent sufficient to render the titration under hand of any analytical importance. Recourse was therefore taken to apply a procedure involving the use of an excess of potassium permanganate in presence of sulfuric acid and sodium fluoride as was given before in the procedure of analysis.

In procedure (a) the end point was detected by the disappearance of the pinkish color whereas in the procedure (b) by the appearance of such a color.

The success of the procedure (a) in which the excess permanganate is titrated with mercurous mercury indicates that quadrivalent selenium reduces permanganate in presence of sulfuric acid and sodium fluoride into Mn^{3+} as follows:

$$2Se^{4+} + Mn^{7+} \rightarrow Mn^{3+} + 2Se^{6+} .$$

This is because if quadrivalent manganese is formed it should react slowly with the mercurous rendering the titration process difficult which is not the case. Furthermore, no sign of formation of MnO_2 is observed unless the concentration of NaF is small.

From the results obtained, it is deduced that the reduction of permanganate with selenite in presence of sulfuric acid and sodium fluoride is a quantitative reaction. This is supported by calculating the equilibrium constant and the degree of completion of the reaction using the relation

$$\log K = \frac{(E_2 - E_1)Z}{0.059} \quad \text{and} \quad \alpha = \sqrt[n_1+n_2]{\frac{1}{K}}$$

in which Z is the number of Faraday necessary to complete the reaction and n_1 and n_2 the valency changes for both ion couples: Thus the redox potential of Se^{6+}/Se^{4+} *(E_1)* system amounts to 1.15 V compared to 1.4 V *(E_2)* for Mn^{7+}/Mn^{3+} couple (to be published) $Z = 4$, $n_1 = 4$, $n_2 = 2$, K and α amount to $1.12 \cdot 10^{-17}$ and $1.5 \cdot 10^{-3}$ respectively.

Effect of Time

From the data shown in Table 1 it is apparent that 10 minutes are sufficient for completion of the reaction. This is apparent from the fact that the same results are obtained whether the reaction mixture is allowed to stand for 10 or 30 minutes.

Effect of Acidity

From the data shown in Table 2 it is apparent that more or less accurate results are obtained when the volume of 9 N sulfuric acid used is 4—10 ml using procedure (a). When more acid is used potassium permanganate undergoes decomposition leading to errorneous results. Thus the error becomes 0.9% when 15 ml of the acid are used and increases to 1.7% when 20 ml of the acid are added.

On following procedure b it is found that when the volume of 9 N sulfuric acid added is 4—7 ml the results were concordant with the theoretical. When the volume of acid added was increased to 10 ml the error increased to 1.8%. Further when using 15 ml 9 N sulfuric acid the error was found to be 3.09%.

Table 1. *10 ml of 0.0883 N $KMnO_4$ solution + 4 ml of 9 N sulfuric acid + 50 ml of 2% NaF + 6 ml of 0.0915 N Se^{4+} solutions were left for different periods of time, then 3 ml of 0.25 M $CuSO_4$ solution were added:*
Volume of $KMnO_4$ ≡ to 6 ml selenite = 7.77 ml

Time of reaction in minutes	Volume of Hg_2^{2+} consumed by excess $KMnO_4$ ml	Volume of $KMnO_4$ consumed by the selenite ml	Error %
A. Procedure a: Back Titration of Excess $KMnO_4$ with 0.1413 N $Hg_2(NO_3)_2$ Solution			
5	1.18	7.64	1.68
10	1.14	7.72	0.65
20	1.15	7.70	0.9
30	1.14	7.72	0.65
Time of reaction in minutes	Volume of $KMnO_4$ ≡ excess Hg_2^{2+} ml	Volume of $KMnO_4$ consumed by the selenite ml	Error %
B. Procedure b: Addition of 5 ml of 0.1413 N $Hg_2(NO_3)_2$ Solution and Back Titration with 0.0883 N $KMnO_4$ Solution			
5	7.63	7.61	2.06
10	7.76	7.75	0.26
20	7.74	7.73	0.51
30	7.72	7.71	0.77

Table 2. *10 ml of 0.0883 N $KMnO_4$ solution + different volumes of 9 N sulfuric acid + 5 ml of 2% NaF + 6 ml of 0.0915 N selenite solutions, left to stand for 10 minutes, then 3 ml of 0.25 M $CuSO_4$ solution are added.*
Volume of $KMnO_4$ ≡ to 6 ml selenite = 7.77 ml

Volume of 9 N H_2SO_4 ml	Volume of Hg_2^{2+} consumed by excess $KMnO_4$ ml	Volume of $KMnO_4$ consumed by the selenite ml	Error %
A. Procedure a: Back Titration with 0.1413 N $Hg_2(NO_3)_2$ Solution			
1.5	soln. turbid	—	—
2.5	soln. turbid	—	—
4	1.12	7.76	0.13
5	1.15	7.7	0.9
7	1.12	7.76	0.13
10	1.1	7.80	0.39
15	1.08	7.84	0.90
20	1.05	7.90	1.70
Volume of 9 N H_2SO_4 ml	Volume of $KMnO_4$ consumed by excess Hg_2^{2+} ml	Volume of $KMnO_4$ consumed by the selenite ml	Error %
B. Procedure b: Addition of 5 ml of 0.1413 $Hg_2(NO_3)_2$ Solution and Back Titration with 0.0883 N $KMnO_4$ Solution			
1.5	soln. turbid	—	—
2.5	soln. turbid	—	—
4	7.74	7.73	0.51
5	7.76	7.75	0.26
7	7.76	7.75	0.26
10	7.92	7.91	1.80
15	8.02	8.01	3.09

Effect of Sodium Fluoride

Data representing the effect of fluoride are shown in Table 3. Accurate results could be obtained only if the fluoride concentration is 25—75 ml of the 2% solution. The solution became turbid brown when 10 ml of the fluoride solution were used due to partial production of MnO_2 which renders the titration difficult. The same difficulty is also observed when 100 ml of 2% NaF solution are used, but the turbidity in this case is not due to MnO_2.

Table 3. *10 ml of 0.0883 N $KMnO_4$ solution + 4 ml of 9 N sulfuric acid + different volumes of 2% NaF + 6 ml of 0.0915 N selenite solutions, left for 10 minutes, then 3 ml of 0.25 M $CuSO_4$ solution are added*
Volume of $KMnO_4$ ≡ to 6 ml selenite = 7.77 ml

Volume of 2% NaF	Volume of Hg_2^{2+} consumed by excess $KMnO_4$	Volume of $KMnO_4$ consumed by the selenite	Error
ml	ml	ml	%
A. Procedure a: Back Titration with 0.1413 $Hg_2(NO_3)_2$ Solution			
10 + 40 ml H_2O	MnO_2 (formed)	—	—
25 + 25 ml H_2O	1.14	7.72	0.65
50	1.15	7.70	0.90
75	1.14	7.72	0.65
100	white turbidity	—	—
B. Procedure b: Addition of 5 ml of 0.1413 N $Hg_2(NO_3)_2$ Solution and Back Titration with 0.0883 N $KMnO_4$ Solution			
10 + 40 ml H_2O	MnO_2 (formed)	—	—
25 + 25 ml H_2O	7.72	7.71	0.77
50	7.74	7.73	0.51
75	7.72	7.71	0.77
100	white turbidity	—	—

Effect of Selenite Concentration

As can be seen from the data in Table 4 it is apparent that from 10.84—28.9 mg selenium could be estimated in one titration by either methods mentioned with an error less than 1%.

Table 4. *10 ml of 0.1010 N $KMnO_4$ + 50 ml of 2% NaF solutions + 4 ml of 9 N sulfuric acid different volumes of 0.0915 N selenite solution left for 10 minutes, then 3 ml of 0.25 M $CuSO_4$ solution are added*

Volume of Se^{4+}		Volume of Hg_2^{2+} consumed by excess $KMnO_4$	Volume of $KMnO_4$ consumed by selenite	Theoretical vol. of $KMnO_4$ ≡ to the Se_4^{+}	Error
ml	mg Se	ml	ml	ml	%
A. Procedure a: Back Titration with 0.1413 N $Hg_2(NO_3)_2$ Solution					
3	10.8	3.77	3.41	3.40	0.28
4		3.12	4.54	4.54	0.22
6		1.86	6.75	6.79	0.59
8	28.9	0.57	9.06	9.06	0.67

Table 4 (continued)

Volume of Se^{4+}	Volume of $KMnO_4$ consumed by excess Hg_2^{2+}	Volume of $KMnO_4$ consumed by Se^{4+}	Theoretical vol. of $KMnO_4$ ≡ to the selenite	Error
ml	ml	ml	ml	%
B. Procedure b: Addition of 5 ml of 0.1413 $Hg_2(NO_3)_2$ Solution and Back Titration with 0.0883 N $KMnO_4$ Solution				
3	2.17	3.43	3.40	0.88
4	3.30	4.56	4.55	0.22
6	5.48	6.74	6.79	0.74
8	8.97	8.97	9.06	0.99

Summary

Quadrivalent selenium can be determined with fair accuracy by mixing with an excess of $KMnO_4$ in the presence of 25—75 ml of 2% NaF solution and 4—7 ml of 9 N sulfuric acid. After leaving the reaction mixture for 10—30 minutes the excess $KMnO_4$ is estimated by one of the following procedures: A) Titration of the excess $KMnO_4$ with monovalent mercury, B) Adding an excess of Hg_2^{2+} solution to react with the excess $KMnO_4$ followed by titrating the excess mercurous with $KMnO_4$ solution.

References

[1] FERGUSON, R. H., W. LERCH and J. E. DAY: J. Amer. chem. Soc. **53**, 126 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **93**, 365 (1933). — [2] ISSA, I. M., S. A. EID and R. M. ISSA: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 275 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 221 (1955). — [3] ISSA, I. M., and R. M. ISSA: Chemist-Analyst **45**, 16 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 214 (1956). — [4] ISSA, I. M., H. KHALIFA and M. HAMDY: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 301 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **160**, 40 (1958). — [5] SCHRENK, W. T., and B. L. BROWNING: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2250 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **71**, 467 (1927). — [6] STRECKER, W., and L. SCHARTOW: Z. analyt. Chem. **64**, 218 (1924). — [7] TOMIČEK, O., O. I. PROČKE and V. PAVELKA: Collect. czechoslov. chem. Commun. **11**, 449 (1939).

Prof. Dr. I. M. ISSA, Chemistry Dept., Faculty of Science, Assiut University Assiut (Egypt, U.A.R.)

The National Research Center, Dokki, Cairo (Egypt, UAR)

The Acid-Base Properties of Fast Grey R. A.

By

H. KHALIFA, A. M. AMIN and FAROUK A. OSMAN

With 7 Figures in the Text

(Received August 18, 1959)

Owing to its formation of chelate compounds of pronounced stability with a number of metals and its behaviour towards changes of p_H, Fast Grey R. A. (1-azometahydroxy-naphthyl-2-hydroxy-3-nitrobenzene-5-sulphonic acid) appears to hold appreciable promise as an acid-base

indicator. A knowledge of the phenomena and processes taking place as the acidity is progressively changed is a prerequisite for any thorough study of its metal chelates and hence its indicator properties and mechanism of action. Such chelates were discovered by KHALIFA and coworkers in a series of investigations treating the microestimation of a number of cations viz. zirconium[7], bismuth[3], copper[5], vanadium[6] and molybdenum[4]. By aid of the Fast Grey complex compounds with these cations micro-amounts in the order of 0.02 to 1.0 ppm. were determined with fair accuracy.

The high stability of Fast Grey (F. G.) complex compounds with any one of the triad zirconium, copper and vanadium is shown by the fact that their purple colours developed at p_H 2 are persistant for long periods of time and that EDTA cannot recover the orange colour of the dye developed at this p_H. Furthermore, the purple coloured Fast Grey-bismuth complex compound formed at p_H 2 was comparatively less stable than those formed with Zr, Cu or V, the colour faiding with time one hour after its development. That Fast Grey has proved to be a suitable indicator in titrations with EDTA[2] involving estimation of bismuth is a further evidence in favour of the low stability of F. G. Bi; in comparison with those of F. G. Zr, F. G. Cu or F. G. V chelates.

It is the aim of this investigation to study the indicator acid-base properties of Fast Grey R. A. and to what extent different metal cations interfere with the normal course of its acid-base colour changes.

The acid-base colour changes of Fast Grey R. A. are not complicated since it exhibits only one colour change from distinct deep violet at the extreme alkaline p_H to distinct deep orange at the extreme acid p_H.

Organic dyes may be devided into two categories as to whether they can be applied as metal indicators, the first involving dyes which are capable of forming complexes with a number of metals, the formation of such complexes being attended by a change in colour at a certain p_H. Such chelates must be characterized by their high stability in comparison with EDTA complexes formed by interaction between EDTA and these metals. We may designate this type chromophoric indicators. Such a type of compounds reacts with certain metal cations with the development of a characteristic colouration due to the formation of entities in which the deformed cation plays the role of a chromophore. The second category involves organic dyes which form with some cations coloured chelates characterised by being less stable than those formed by chelation between EDTA and these cations. KÖRBL and PŘIBIL[8] proposed to call such organic dyes metallochromic indicators. The dye under examination belongs to the first category as regards its chelates with Zr, Cu, and V and to the second category as regards its chelates with Bi, Th, Zn and Fe^{III}.

The procedure underlying such a study involved (a) absorbance measurements, throughout the whole range of wave-length of aqueous solutions of the dye, to which known volumes of alkaline or acidic buffer solutions have been added, (b) potentiometric titration of the dye in its acid form obtained by allowing its solution to pass through a suitable resin column in the hydrogen form, with an alkali hydroxide solution, (c) p_H measurements of solutions obtained by addition of progressive increments of alkali hydroxide to a known volume of the dye in the acid form, corresponding to the alkali equivalents of the ionisation steps as computed from the potentiometric titration curve, (d) absorbance measurements of the dye in the acid form either alone or after addition of buffer $p_H \sim 1$ or buffer $p_H \sim 11$, (e) relating absorbance with wave-length and finding the isosbestic points, (f) relating logarithm of per cent neutralisation with p_H and finding out the pK values corresponding to the ionization steps of the dye in the acid form.

Experimental

0.001 M dye solution is prepared by dissolving 0.039 g of Fast Grey R. A. (M.W. 389.34) into 100 ml pure water.

$4 \cdot 10^{-5}$ M dye solution is prepared by dissolving 1 ml of 0.001 M solution with water up to 25 ml after addition of 2 ml of the desired buffer solution.

0.01 M sodium hydroxide solution is prepared by dilution from a standardised more concentrated solution.

The acidic buffer solutions consisted of sodium acetate-hydrochloric acid mixtures (p_H 1—5).

The alkaline buffer solutions consisted of ammonium chloride-ammonium hydroxide mixtures, (p_H 8—11) or 10% diethylamine solution (p_H 12.5).

The absorbance measurements were carried out using $4 \cdot 10^{-5}$ M dye solutions of different p_H values by the aid of a Universal Coleman Spectrophotometer Model 14, using pure water as the blank.

Potentiometric Titration of Fast Grey R.A.

10 ml of 0.001 M dye solution were allowed to pass slowly through a Wofatit KS cation exchange resin column 15 cm long and 8 mm in diameter, which was previously treated with dilute hydrochloric acid solution and thoroughly washed with water. The violet coloured solution of the sodium salt of the dye no longer persisted and the elute left the column with a pure deep orange colour to a 50 ml measuring flask. The column was then washed with water and the volume was made with the washings up to the mark. After mixing well the solution ($2 \cdot 10^{-4}$ M) was divided into two equal portions and each one was titrated against 0.01 M NaOH solution.

The potentiometer used consisted of a Titriscop, type E 166 (Metrohm AG, Herisau, Switzerland) with a magnetic stirrer and a glass vessel with ground joints for the glass electrode, the calomel electrode and the tip of a 5 ml microburette. The electrode connections were fitted to the potentiometer and the potentials recorded by the aid of a pointer moving along a scale.

Results and Discussion

The titration curve representing the neutralisation of 25 ml of $2 \cdot 10^{-4}$ M dye solution in the acid form against 0.01 M sodium hydroxide solution (Fig. 1) exhibits three steps of neutralisation, the first, of which is attended with a sharp inflection amounting to 80 mv per 0.1 ml titrant and the other two steps are considerably weak, although each one of them is defined by a distinct region on the curve. The three steps correspond to the neutralisation of the sulphonic acid group and the two phenolic ones. The sharp inflection representing the neutralisation of the sulphonic acid group is in harmony with the fact that this group is characterised by much stronger acid properties than the phenolic ones.

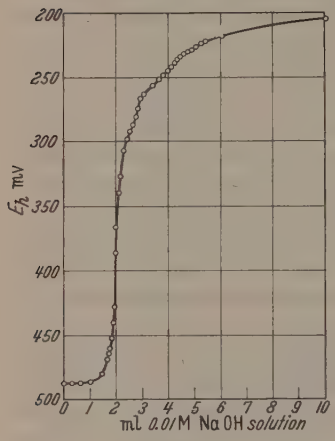


Fig. 1

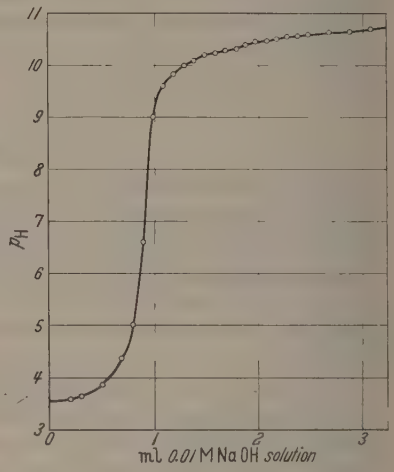


Fig. 2

Fig. 1. Titration of 25 ml of $2 \cdot 10^{-4}$ M free acid solution against 0.01 M NaOH solution

Fig. 2. Relation between p_H values of 12.5 ml of $2 \cdot 10^{-4}$ M free acid solution and 0.01 M NaOH solution added progressively

Further the change in colour from distinct orange to distinct violet, just after addition of the amount of alkali required to establish the first inflection is a proof that the sulphonic acid group is responsible for the acid-base properties of Fast Grey R. A. This conclusion is true since the violet coloured solution remains unchanged during the neutralisation of the phenolic groups.

In order to determine the p_H values corresponding to the different neutralisation steps of Fast Grey, to a known volume of the acid form of the dye, calculated increments of 0.01 M alkali hydroxide solution were added progressively one at a time, and after each alkali addition the

p_H value of the solution was determined by the aid of a p_H meter, type Radiometer (Copenhagen) with glass and calomel electrodes. By plotting the volume of alkali versus p_H values the curve Fig. 2 was obtained. This curve shows only one sharp inflection corresponding to the neutralisation of the sulphonic acid group since the amount of alkali solution of 1 ml 0.01 M required to establish this neutralisation step was nearly of the same order as that consumed in the potentiometric titration. The p_H value at half neutralisation or after addition of 1 ml of 0.01 M alkali solution to 25 ml of $2 \cdot 10^{-4}$ M dye solution amounted to 3.83, which is thus the value of pK_1. The values of pK_2 and pK_3 were computed from the plot of log acid/salt $= x$ versus p_H values (Fig. 3). The intersects of the three straight lines of this figure with the p_H axis ($x = 0$) give values of 3.83, 10.53 and 10.70 for pK_1, pK_2 and pK_3 respectively.

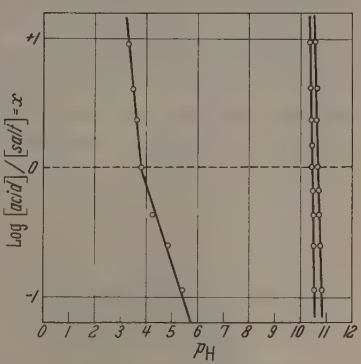


Fig. 3. Log [acid]/[salt] versus p_H

Variation of Absorbance of Fast Grey R. A. with p_H

The absorbance of $4 \cdot 10^{-5}$ M Fast Grey R. A. solutions buffered to the various p_H values of 1.15 to 12.15 were measured at different wave lengths between 400 and 600 mμ. The results are graphically represented in Fig. 4 and 5. The curves exhibit clear isosbestic points at the wave lenghts of 520 mμ in the acid range covering the p_H values 1.15 to 5.05 and 490 mμ in the alkaline range covering the p_H values 8.38 to 12.15. Both isosbestic points establish the existence of simple equilibria over the p_H regions covered. The curves 1 and 2 Fig. 4 represent respectively the plots obtained at p_H values 1.15, 1.7 and 3.1; the plot 1 being representing two overlaping curves at p_H values 1.15 and 1.7. The three curves manifest maximum absorbances lying in the immediate vicinity of the isosbestic point of 520 mμ, indicating that the ionization equilibrium of the sulphonic group is not disturbed by variations of p_H values within 1.15 to 3.1. On increasing the p_H values above 3.1 up to 5.05 the equilibria are slightly shifted as manifested by the plot 3 at p_H 4.1, which shows maximum absorbance as exhibited by the aqueous dye solution without any treatment.

The above results confirm those obtained either by potentiometric measurements giving the p_H value of 3.83 as corresponding to half

neutralisation of the first step of ionization, or by the p_H measurements leading to the same results (Fig. 2).

In Fig. 5 the spectral absorbance curves of the Fast Grey R. A. solutions in the alkaline range of p_H 8.38 to 11.0, are overlaping with a maximum absorbance at a wave length of 570 mμ (curve 1). At p_H 12.15, however, the absorbance slightly increases at the wave length range of 400 to 490 mμ and slightly decreases at higher wave lengths with a maximum absorbance at the same wave length of 570 mμ (curve 2). This indicates that the two ionization steps corresponding to the two phenolic groups

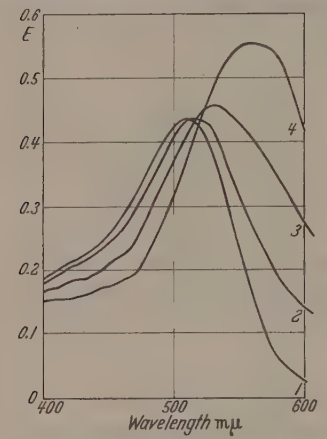


Fig. 4

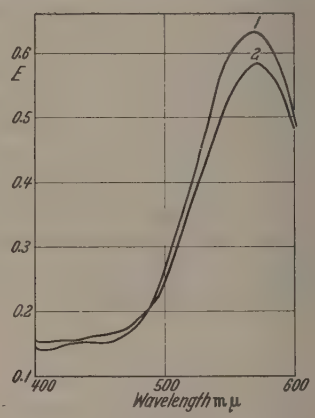


Fig. 5

Fig. 4. Spectral absorbance of 25 ml of $4 \cdot 10^{-5}$ M dye solution in the acid range of p_H values 1.15 and 1.7 (curve *1*), 3.1 (curve *2*), 4.1 (curve *3*), 5.05 (curve *4*)

Fig. 5. Spectral absorbance of 25 ml of $4 \cdot 10^{-5}$ M dye solution in the alkaline range of p_H values 8.35 to 11.0 (curve *1*) and 12.15 (curve *2*)

are accomplished between 8.35 and 11.0. These results are in good agreement with the evaluated values of pK_2 and pK_3 of 10.53 and 10.7 respectively.

Fig. 6 and 7 show absorbance measurements at 560 mμ of $4 \cdot 10^{-5}$ M Fast Grey R. A. solution without treatment or $1 \cdot 10^{-4}$ M solution after passing through the Wofatit KS resin column in the hydrogen form respectively. Both curves representing such measurements indicate that the absorbance increases with p_H along the ascending parts of the curves, which represent the region of colour change (below p_H 5) and remains almost constant along the horizontal parts (above p_H 5 up to p_H 11).

As to the effect of different cations on the normal course of Fast Grey R. A. acid-base properties, the previous work carried out by Khalifa and coworkers indicates that the dye under examination is a specific colorimetric reagent for Zr, V, Cu, Bi and Mo cations, which thus interfere

with the acid-base character of the dye in that its orange coloured solution at p_H 2 is changed to violet by micro-amounts of these cations. In milligram amounts the cations of Th, Fe, and Bi change the orange colour to greenish yellow, rose red, and bluish violet respectively. Almost all the remaining known

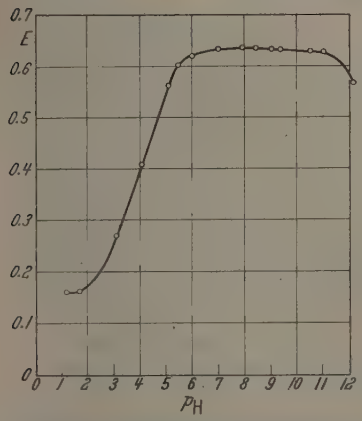


Fig. 6. Extinction versus p_H values of 25 ml of $4 \cdot 10^{-5}$ M dye solution at 560 mμ

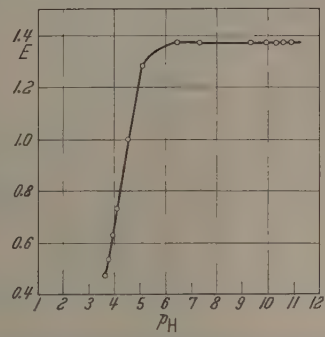
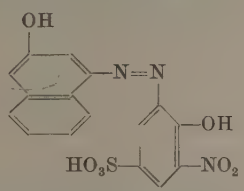


Fig. 7. Extinction versus p_H values of 25 ml of $1 \cdot 10^{-4}$ M free acid solution at 560 mμ

cations have no effect on the orange colour of the dye developed at p_H 2 to 3 and hence on the acid-base properties of Fast Grey R. A.

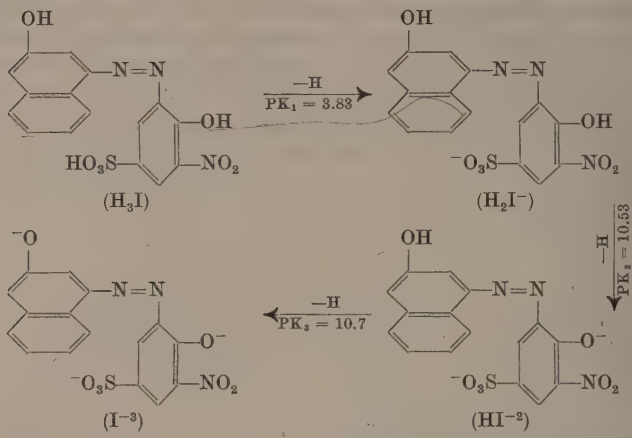
Molecular Formula and Mode of Ionization and Chelation of Fast Grey R. A.

The free acid has the structural formula:

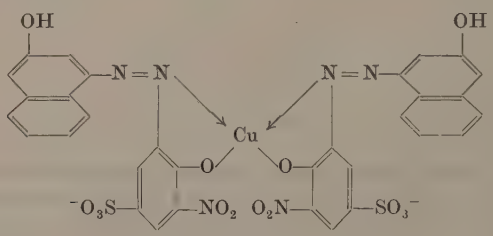


manifesting distinct acidic properties due to the presence of the sulphonic acid group. Since it is well known that nitrophenols are more acidic than phenols, the OH group attached to the benzene ring is expected to manifest more acid properties than the OH attached to the naphthalene ring. However, the presence of the latter OH in the meta position confirms its poor properties as a proton donor. The pK_2 and pK_3 values of 10.53 and 10.7 apparently correspond to the ortho and meta phenolic groups respectively.

The three states of ionization of Fast Grey R. A. may be represented by the following formulae.



Since nitrophenol is appreciably stronger acid than phenol (the dissociation constant of the former is $6.8 \cdot 10^{-8}$ in comparison with $1.3 \cdot 10^{-10}$ for that of phenol[1] it is expected that the OH group in ortho position with respect to both the nitro and the azo groups, is the centre of chelation with a metal ion as copper with which the dye forms a stable violet coloured complex compound at $p_H \sim 2$. It has been previously proved by KHALIFA and coworkers[5–7] that some metal ions form stable chelates with Fast Grey R. A. at $p_H \sim 2$ with the formula $(H_2I)_v M$, where v is the valency of the metal ion and M is the metal. In the case of a divalent metal as copper, the complex compound formed at p_H 2 may thus be represented by the next formula.



Summary

The acid-base properties of Fast Grey R. A. have been studied with reference to the mode of chelation of the dye with different valent metals. The pK values of 3.83, 10.53 and 10.70 corresponding to the three steps

of ionization of the free acid were evaluated by the aid of the relation between log [acid]/[salt] and p_H values obtained during the course of the potentiometric titration of the free acid with a free base.

References

[1] Ketellar, J. A. A.: Chemical Constitution, an Introduction to the Theory of Chemical Bond, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, London, New York, Princeton 1958, p. 239. — [2] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 194 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **161**, 370 (1958). — [3] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 318 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 56 (1958). — [4] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 310 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **165**, 138 (1959). — [5] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **158**, 103 (1957). — [6] Khalifa, H., and A. Farag: Z. analyt. Chem. **158**, 109 (1957). — [7] Khalifa, H., and M. R. Zaki: Z. analyt. Chem. **158**, 1 (1957). — [8] Körbl, J., and R. Přibil: Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 1122 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **158**, 209 (1957).

Prof. Assist. Dr. H. Khalifa, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt (UAR)

Biologische Bundesanstalt, Institut für Pflanzenschutzmittelforschung, Berlin-Dahlem

Nachweis von Pflanzenschutzwirkstoffen in Mischung miteinander mit Hilfe der Infrarot-Spektrographie

I. Mitteilung

Von

Walther Fischer und Ursula Uhlich

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 20. August 1959)

In den vergangenen Jahren sind zahlreiche Arbeiten über Nachweis und Bestimmung von Pflanzenschutzwirkstoffen in Fertigpräparaten oder in Rückständen veröffentlicht worden, die nach Behandlung von Pflanzenmaterial auf oder in Erntegut auftreten. Es seien hier nur das Standardwerk von Gunther u. Blinn[10] sowie die umfassende Zitatensammlung von Zeumer[19] genannt. Zahlreiche dieser Nachweisverfahren setzen jedoch die Abwesenheit chemisch verwandter Verbindungen voraus, während bei den Bestimmungsverfahren eine genaue Kenntnis der Natur des zu bestimmenden Wirkstoffes nötig ist. Dagegen sind verhältnismäßig wenig Methoden bekannt, die eine Differenzierung chemisch ähnlicher Verbindungen oder den Nachweis von Pflanzenschutzwirkstoffen in Gegenwart anderer gestatten. Mitchell[16] versucht für eine große Zahl von Stoffen dieses Problem mit Hilfe der Papierchromatographie zu lösen.

Zu den charakteristischsten Merkmalen einer Substanz zählt ihr Infrarot-Spektrum (im folgenden mit IR-Spektrum bezeichnet). Es fehlt

nicht an Arbeiten, die sich mit Messungen an Pflanzenschutzwirkstoffen im Infrarot befassen. Kenyon[14] weist auf die Nachweismöglichkeit von Toxaphen auf Luzerne hin, Downing u. Mitarb.[6] identifizieren die Verunreinigungen von Handels-DDT und bestimmen quantitativ den Anteil des p,p′-DDT, Freeman[8] bestimmt den Anteil vom Chrysanthemummonocarbonsäureanhydrid und Allethron in Allethrinpräparaten sowie das Isomerenverhältnis von Allethrin, Daasch[5] den prozentualen Anteil der 5 isomeren Hexachlorcyclohexane in technischen Produkten. Henglein u. Mitarb.[13] bestimmen das Isomerenverhältnis von Systox und Isosystox in Handelspräparaten, Austin u. Mitarb.[1] DDT in Gegenwart von γ-HCH und umgekehrt, Bunger u. Mitarb.[3] DDT, α- und γ-HCH in Fertigpräparaten, McDonald u. Mitarb.[15] DDT, HCH, TDE und p-Chlorphenyl-p-chlorbenzolsulfonat in Handelsprodukten, wobei binäre Gemische auftreten können. Coulson u. Mitarb.[4] weisen eine Reihe von Wirkstoffen nach vorheriger gaschromatographischer Trennung durch ihr IR-Spektrum nach. Susi u. Mitarb.[18] prüfen die Anwendung der Kaliumbromid (KBr)-Preßlingstechnik bei der quantitativen Bestimmung von Pflanzenschutzwirkstoffen. Gunther u. Blinn[10] geben eine Reihe von IR-Spektren an, aus deren Reproduktionen weniger die genaue Bandenlage als vielmehr der allgemeine Spektrenverlauf abzulesen ist. Alle eben genannten Arbeiten befassen sich mit Substanzmengen im Makrobereich. Es liegen aber auch einige Arbeiten im Mikrobereich vor, die für Rückstandsuntersuchungen geeignet sind. Gunther u. Mitarb.[11] bestimmen p-Chlorbenzyl-p-chlorphenylsulfid neben dem entsprechenden Sulfoxyd und Sulfon und ebenfalls[12] Tedion neben anderen Sulfonen, Firestone u. Mitarb.[7] TMTD in Gegenwart von Methoxychlor, γ-HCH, Ziram und Maneb, Garhart u. Mitarb.[9] Aldrin und Dieldrin in Gegenwart von γ-HCH, Toxaphen und DDT sowie Braid u. Mitarb.[2] den γ-HCH-Gehalt der Luft.

In der vorliegenden Arbeit soll geklärt werden, ob und in welchem Ausmaß mit Hilfe der Infrarotspektrographie der Nachweis einer größeren Anzahl von Pflanzenschutzwirkstoffen nebeneinander möglich ist.

Von 16 verschiedenen Insecticiden, Fungiciden und Acariciden, und zwar von p,p′-DDT[a], γ-Hexachlorcyclohexan[b], Dieldrin[c], Aldrin[c], Endrin[c], Parathion[d], Methylparathion[d], Malathion[d], Chlorthion[e], Diazinon[f], Karathan[g], Tedion V8, Ferbam, Zineb[h], TMTD[i] und Captan

[a] IR-Spektrum des Präparates zeigte gegenüber dem in[10] angegebenen Spektrum (reference standard) keine zusätzlichen Banden; [b] Merck-Präparat; [c] IR-Spektrum des Präparates zeigte gegenüber dem in[10] angegebenen Spektrum (99% ig) keine zusätzlichen Banden; [d] IR-Spektrum des Präparates zeigte gegenüber dem in[10] angegebenen Spektrum keine zusätzlichen Banden; [e] 94,6% ig; [f] rein; [g] aus Handelspräparaten nach Rosenthal u. Mitarb.[17] isoliert und gereinigt; [h] 90% ig; [i] F 155—59° C.

wurden zwischen 5 und 15 μ (NaCl-Prisma) die IR-Spektren in KBr-Preßlingen aufgenommen und die in Tab. 1 aufgeführten Bandenlagen (Angaben in μ) ermittelt.

Die Intensitätsbezeichnung s = strong, m = middle, w = weak, vw = very weak und sh = shoulder (damit wird allgemein eine Bande bezeichnet, die wegen der unmittelbaren Nachbarschaft einer stärkeren nur als Absatz auf einer der beiden Flanken dieser stärkeren Bande angedeutet ist) sind relativ und beziehen sich jeweils auf die stärkste Bande im Spektrum, die in Tab. 1 durch * gekennzeichnet ist. Mit (s) sollen außer der stärksten Bande (Extinktion E_s) alle die Banden bezeichnet werden, deren Extinktionen gleich E_s bis $^2/_3\ E_s$ betragen, mit (m) diejenigen, deren Extinktionen zwischen $^2/_3\ E_s$ und $^1/_3\ E_s$ liegen, mit (vw) die Banden, deren Extinktionen > 0 bis $^1/_{10}\ E_s$ betragen, während als (w) solche Banden angesehen werden sollen, deren Extinktionen zwischen $^1/_3\ E_s$ und $^1/_{10}\ E_s$ liegen.

Die gefundenen Bandenlagen in KBr zeigen gegenüber den Lösungsmittelspektren, soweit bekannt[1-3,9], geringe Verschiebungen (etwa $\pm$ 0,09 μ), eine Erscheinung, die auch bei anderen Stoffen beim Übergang von einem Lösungsmittel zu anderen oft zu beobachten ist. Lediglich beim Methylparathion verschwindet die starke Bande bei 10,76 μ beim Übergang von Schwefelkohlenstoff zu KBr als Lösungsmittel, und statt dessen treten 2 mittlere Banden bei 10,69 und 10,98 μ auf.

Aus den in Tab. 1 aufgeführten Banden wurde ein 16 Wirkstoffe umfassendes Schema (Tab. 2) ausgearbeitet, das über die Möglichkeit Auskunft gibt, einen dieser Stoffe in Gegenwart der anderen zu identifizieren. Die Lage und die relativen Intensitäten der in Tab. 1 angegebenen Banden wurden mit KBr-Preßlingen aus 1,0—1,7 mg Wirkstoff festgelegt. Beim Verlassen dieser zur Zeichnung eines vollständigen Spektrums notwendigen Wirkstoffkonzentration und Annäherung an jene, die den Rückständen auf Pflanzenmaterial eher entsprechen, werden (ohne Verwendung besonderer Hilfsmittel wie Mikroeinrichtung und Ordinatendehner) zahlreiche in der Tab. 1 aufgeführte Banden nicht mehr sichtbar sein. Als Schlüsselbanden wurden deshalb aus Tab. 1 nur die (s)- und eine der (m)-Banden übernommen. Die (w)-Banden kommen allenfalls als Störbanden in Betracht. Die im 500 μg-Bereich nicht mehr sichtbaren (vw)- und (sh)-Banden wurden vernachlässigt. Tritt eine Bande in den Spektren mehrerer Verbindungen, aber mit unterschiedlicher relativer Intensität auf, dann kann oft die betreffende Bande durch dieses Intensitätsverhältnis einer bestimmten Verbindung zugeordnet werden. Der Fehler der Wellenlängenbestimmung in Tab. 1 wird zu $\pm$ 0,03 μ angenommen. Wegen Verflachung der Maxima beim Übergang zu geringen Konzentrationen wurden in folgendes Schema nur solche Verbindungen als nebeneinander nachweisbar aufgenommen, deren Maxima um 0,12 μ oder mehr entfernt liegen.

Im folgenden steht: DDT für p,p′-DDT; HCH für γ-Hexachlorcyclohexan; Diel für Dieldrin; Ald für Aldrin; End für Endrin; Par für Parathion; MPar für

Tabelle 1. *Lage und relative Intensität der Banden in KBr*

p,p'-DDT: 6,30(*w*); 6,69*(*s*); 6,92(*vw*); 7,11(*w*); 7,91(*vw*); 8,46(*vw*); 8,97(*w*); 9,12(*s*); 9,86(*s*); 10,06(*vw*); 10,60(*vw*); 11,20(*vw*); 11,78(*w*); 11,93(*m*); 12,14(*vw*); 12,35(*vw*); 12,81(*s*); 13,05(*s*); 13,20(*w*); 13,70(*vw*); 14,06(*w*).

γ-HCH: 7,44(*s*); 7,80(*w*); 7,99(*vw*); 8,01(*vw*); 8,23(*vw*); 8,46(*vw*); 9,09(*w*); 9,77(*vw*); 10,48(*m*); 10,94(*m*); 11,75(*s*); 12,77(*sh*); 12,85(*m*); 14,27(*m*); 14,62*(*s*).

Dieldrin: 6,24(*m*); 6,79(*w*); 7,27(*w*); 7,70(*w*); 7,83(*vw*); 7,99(*m*); 8,31(*w*); 8,48(*m*); 9,06(*w*); 9,15(*w*); 9,28(*m*); 9,50(*sh*); 9,60(*m*); 9,81(*vw*); 9,95(*m*); 10,94(*m*); 11,10(*w*); 11,32(*vw*); 11,80*(*s*); 12,02(*w*); 12,32(*m*); 12,49(*w*); 12,74(*w*); 14,20(*m*); 14,70(*w*).

Aldrin: 6,29(*m*); 6,82(*w*); 7,61(*s*); 7,87(*vw*); 7,99*(*s*); 8,19(*vw*); 8,53(*m*); 9,02(*w*); 9,12(*w*); 9,23(*vw*); 9,39(*w*); 9,69(*s*); 9,85(*w*); 9,99(*w*); 10,10(*w*); 10,70(*vw*); 10,95(*m*); 11,13(*m*); 11,24(*m*); 12,01(*s*); 12,31(*m*); 12,90(*m*); 13,84(*s*); 14,35(*s*); 14,56(*w*).

Endrin: 6,25(*w*); 6,85(*vw*); 7,27(*vw*); 7,68(*w*); 7,90(*w*); 8,09(*w*); 8,49(*w*); 8,76(*vw*); 8,96(*vw*); 9,31(*w*); 9,54(*w*); 9,60(*sh*); 9,91(*w*); 10,19(*w*); 10,46(*vw*); 10,57(*vw*); 10,94(*sh*); 11,02(*w*); 11,26(*w*); 11,76*(*s*); 12,39(*vw*); 13,33(*m*); 13,88(*w*); 14,68(*w*).

Parathion: 6,21(*w*); 6,28(*m*); 6,56(*s*); 6,70(*m*); 6,93(*vw*); 7,18(*w*); 7,40*(*s*); 7,60(*vw*); 7,74(*vw*); 8,16(*m*); 8,60(*w*); 8,99(*w*); 9,10(*w*); 9,55(*sh*); 9,77(*s*); 10,24(*w*); 10,78(*s*); 11,58(*m*); 11,68(*sh*); 12,11(*m*); 12,50(*w*); 13,08(*m*); 13,32(*w*); 14,57(*vw*).

Methylparathion: 6,19(*w*); 6,29(*m*); 6,55(*s*); 6,72(*w*); 6,93(*w*); 7,25(*w*); 7,39*(*s*); 7,61(*w*); 8,06(*sh*); 8,20(*m*); 8,46(*w*); 8,65(*w*); 9,01(*w*); 9,12(*w*); 9,42(*sh*); 9,69(*s*); 9,94(*w*); 10,69(*m*); 10,98(*m*), 11,56(*m*); 11,87(*sh*); 12,00(*m*); 12,26(*w*); 13,02(*m*); 13,31(*w*); 13,38(*sh*); 14,55(*w*).

Malathion: 5,73*(*s*); 6,73(*sh*); 6,80(*w*); 6,88(*w*); 7,06(*w*); 7,16(*w*); 7,25(*w*); 7,37(*w*); 7,51(*w*); 7,66(*w*); 7,92(*w*); 8,00(*sh*); 8,26(*m*); 8,49(*m*); 8,59(*sh*); 9,10(*vw*); 9,54(*sh*); 9,82(*s*); 11,92(*m*); 12,17(*m*).

Chlorthion: 6,31(*s*); 6,53(*s*); 6,78(*m*); 6,84(*sh*); 6,92(*sh*); 7,40(*m*); 7,68(*vw*); 7,94(*m*); 8,18(*m*); 8,47(*w*); 9,42(*sh*); 9,62*(*s*); 10,47(*s*); 11,36(*m*); 11,56(*w*); 11,86(*s*); 12,46(*m*); 13,36(*w*); 14,63(*w*).

Diazinon: 5,82(*vw*); 6,10(*w*); 6,25(*w*); 6,40(*s*); 6,51(*m*); 6,80(*vw*); 6,92(*w*); 7,18(*w*); 7,31(*w*); 7,67(*m*); 7,78(*sh*); 8,58(*w*); 8,77(*w*); 9,07(*w*); 9,42(*sh*); 9,67*(*s*); 10,22(*m*); 10,60(*m*); 11,30(*vw*); 12,12(*w*); 12,52(*w*).

Karathan: 5,69(*s*); 6,03(*w*); 6,17(*vw*); 6,25(*w*); 6,39(*sh*); 6,47*(*s*); 6,57(*sh*); 6,79(*sh*); 6,83(*w*); 6,92(*w*); 7,00(*sh*); 7,24(*sh*); 7,42(*s*); 7,70(*w*); 8,00(*vw*); 8,21(*w*); 8,35(*m*); 8,47(*sh*); 8,79(*s*); 9,13(*s*); 10,39(*s*); 11,25(*sh*); 12,08(*vw*); 12,57(*vw*); 13,38(*sh*); 13,58(*sh*); 13,83(*w*).

Tedion V 8: 6,33(*m*); 6,39(*m*); 6,51(*w*); 6,76(*m*); 6,94(*s*); 7,16(*w*); 7,47*(*s*); 7,59(*sh*); 7,69(*vw*); 7,79(*w*); 8,04(*vw*); 8,44(*w*); 8,53(*m*); 8,59(*s*); 8,68(*sh*); 8,78(*sh*); 8,94(*w*); 9,13(*m*); 9,17(*m*); 9,43(*m*); 9,85(*w*); 11,10(*w*); 11,29(*vw*); 11,44(*m*); 12,01(*m*); 13,18(*s*); 14,16(*w*); 14,46(*vw*); 14,64(*vw*).

Ferbam: 6,42(*sh*); 6,47(*sh*); 6,58*(*s*); 6,89(*w*); 7,19(*s*); 8,02(*m*); 8,76(*s*); 9,56(*vw*); 9,82(*sh*); 10,22(*m*).

Zineb: 6,48(*sh*); 6,53(*sh*); 6,60*(*s*); 6,92(*vw*); 7,22(*w*); 7,43(*sh*); 7,56(*w*); 7,72(*sh*); 7,80(*w*); 8,02(*sh*); 8,18(*w*); 8,33(*sh*); 8,82(*vw*); 9,55(*w*); 10,25(*m*); 10,30(*sh*); 11,50(*vw*); 12,85(*vw*).

TMTD: 6,64*(*s*); 6,68*(*s*); 6,79(*sh*); 7,12(*m*); 7,27(*s*); 8,08(*s*); 8,69(*m*); 9,62(*w*); 10,22(*sh*); 10,29(*s*); 10,48(*m*); 11,76(*s*).

Captan: 5,76*(*s*); 5,85(*sh*); 5,91(*sh*); 6,05(*vw*); 6,94(*sh*); 6,98(*w*); 7,24(*w*); 7,45(*w*); 7,62(*vw*); 7,79(*sh*); 7,93(*s*); 7,98(*sh*); 8,23(*sh*); 8,41(*w*); 8,87(*m*); 9,45(*m*); 9,60(*w*); 10,75(*vw*); 11,06(*w*); 11,18(*vw*); 11,39(*m*); 12,30(*m*); 13,05(*m*); 13,32(*w*); 13,53(*sh*); 13,57(*m*); 14,50(*m*).

Methylparathion; Mal für Malathion; Chlorth für Chlorthion; Diaz für Diazinon; Kar für Karathan; Ted für Tedion V8; Ferb für Ferbam; Zin für Zineb; TMTD für Tetramethylthiuramdisulfid; Capt für Captan.

Auf Grund der Tab. 2 lassen sich folgende Aussagen machen:

1. Die Zahl der (*s*)-Schlüsselbanden ist von Wirkstoff zu Wirkstoff verschieden. Sie schwankt zwischen 1 bei Dieldrin, Endrin und Zineb und 6 bei Aldrin, Karathan und TMTD.

2. Die Banden unterscheiden sich in bezug auf ihre Aussagekraft. Aldrin ist z.B. durch die Schlüsselbande bei 14,35 μ nur von γ-HCH nicht zu unterscheiden. Die übrigen 14 Wirkstoffe stören den Nachweis von Aldrin durch diese Schlüsselbande nicht. Dagegen wird der Nachweis von Ferbam durch die Schlüsselbande bei 7,19 μ durch 10 der 15 übrigen zur Diskussion stehenden Wirkstoffe gestört, und Ferbam ist durch diese Schlüsselbande nur von 5 Wirkstoffen zu unterscheiden.

3. Durch die Summe der (*s*)-Schlüsselbanden können DDT, Aldrin, Malathion, Karathan, Tedion V8 und TMTD von allen restlichen 15 Wirkstoffen unterschieden werden. Um für die (*s*)-Banden eine Extinktion von etwa 0,04 (Bestimmung nach dem base-line-Verfahren) zu erzielen, was als Mindestextinktion vorausgesetzt wird, sind etwa 300—400 μg Wirkstoff je KBr-Preßling notwendig. Diese Menge ist von der Art des Wirkstoffes (bei Aldrin sind ungefähr 800 μg nötig) und vom Durchmesser des verwendeten KBr-Preßlings (der Durchmesser variiert mit dem Gerätetyp) abhängig. Die Extinktion der (*m*)-Bande des Endrins bei 13,33 μ beträgt bei Verwendung von 300 μg Endrin zur Herstellung des Preßlings ebenfalls etwa 0,04. Diese (*m*)-Bande wurde deshalb in Tab. 2 aufgenommen.

Sollte einer der Begleitstoffe in großem Überschuß (1,5 mg oder mehr) vorhanden sein, dann müssen die (*vw*)- und (*sh*)-Banden berücksichtigt werden. Durch Abschätzung der relativen Intensitäten dürfte dieser Umstand jedoch keine Komplikation mit sich bringen.

4. Im 300—400 μg-Bereich sind nicht nachweisbar: γ-HCH neben Chlorthion; Dieldrin neben DDT, γ-HCH, Endrin, Chlorthion und TMTD; Endrin neben Chlorthion; Parathion neben Methylparathion; Methylparathion neben Parathion, Chlorthion und Diazinon; Chlorthion neben TMTD; Diazinon neben Aldrin und Methylparathion; Ferbam neben Methylparathion, Diazinon und TMTD; Zineb neben DDT, Methylparathion, Chlorthion, Tedion, Parathion, Diazinon, Ferbam und TMTD; Captan neben Malathion.

Um auch diese Wirkstoffe nebeneinander nachweisen zu können, muß das Auswerteschema auf die (*m*)-Bande ausgedehnt werden. Die folgende Tab. 3 enthält nur die oben genannten Wirkstoffe und diejenigen der (*m*)-Banden, die zum Nachweis geeignet sind.

Tabelle 2. *Schlüsselbanden zur Erkennung der einzelnen Wirkstoffe*

Wirkstoff	Schlüsselbande (μ) (Intensität)	Durch die Schlüsselbande unterscheidbar von . . ., dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt	Durch die Schlüsselbande nicht unterscheidbar von . . ., weil dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt
p,p′-DDT	6,69 (*s*)	HCH (7,44; *s*); Ald (6,82; *w*); End (6,25; *w*); Diaz (6,51; *m*); Kar (6,83; *w*); Capt (6,98; *w*)	Diel (6,79; *w*); Par (6,70; *m*); MPar (6,72; *w*); Mal (5,73; *s*); Chlorth (6,78; *m*); Ted (6,76; *m*) Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,68; *s*)
	9,12 (*s*)	End (9,31; *w*); Mal (8,49; *m*); Chlorth (9,62; *s*); Ferb (8,76; *s*); Zin (9,55; *w*); TMTD (8,69; *m*); Capt (9,45; *m*)	HCH (9,09; *w*); Diel (9,15; *w*); Ald (9,12; *w*); Par (9,10; *w*); MPar (9,12; *w*); Diaz (9,07; *w*); Kar (9,13; *s*); Ted (9,13; *m*)
	9,86 (*s*)	HCH (10,48; *m*); Chlorth (9,62; *s*); Diaz (9,67; *s*); Kar (10,39; *s*); Ferb (10,22; *m*); TMTD (9,62; *w*); Capt (9,60; *w*)	Diel (9,95; *m*); Ald (9,85; *w*); End (9,91; *w*); Par (9,77; *s*); MPar (9,94; *w*); Mal (9,82; *s*); Ted (9,85; *w*)
	12,81 (*s*)	End (13,33; *m*); Par (13,08; *m*); MPar (13,02; *m*); Mal (12,17; *m*); Chlorth (12,46; *m*); Diaz (12,52; *w*); Kar (13,83; *w*); Ted (13,18; *s*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); TMTD (11,76; *s*); Capt (13,05; *m*)	HCH 12,85; *m*); Diel (12,74; *w*); Ald (12,90; *m*)
	13,05 (*s*)	HCH (12,85; *m*); Diel (12,74; *w*); Ald (12,90; *m*); End (13,33; *m*); Mal (12,17; *m*); Chlorth (13,36; *w*); Diaz (12,52; *w*); Kar (13,83; *w*); Ted (13,18; *s*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); TMTD (11,76; *s*)	Par (13,08; *m*); MPar (13,02; *m*); Capt (13,05; *m*)
γ-Hexachlorcyclohexan	7,44 (*s*)	DDT (7,11; *w*); Diel (7,27; *w*); Ald (7,61; *s*); End (7,68; *w*); Diaz (7,31; *w*); Ferb (7,19; *s*); Zin (7,56; *w*); TMTD (7,27 *s*);	Par (7,40; *s*); MPar (7,39; *s*); Mal (7,37; *w*); Chlorth (7,40; *m*); Kar (7,42; *s*); Ted (7,47; *s*); Capt (7,45; *w*)
	11,75 (*s*)	Ald (12,01; *s*); Par (11,58; *w*); MPar (11,56; *m*); Mal (11,92; *m*); Diaz (12,12; *w*); Kar (10,39; *s*); Ted (12,01; *m*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); Capt (11,39; *m*)	DDT (11,78; *w*); Diel (11,80; *s*); End (11,76; *s*); Chlorth (11,86; *s*); TMTD (11,76; *s*)
	14,62 (*s*)	DDT (14,06; *w*); Par (13,32; *w*); Mal (12,17; *m*); Diaz (12,52; *w*); Kar (13,83; *w*); Ted (14,16; *w*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); TMTD (11,76; *s*); Capt (14,50; *m*)	Diel (14,70; *w*); Ald (14,56; *w*); End (14,68; *w*); MPar (14,55; *w*); Chlorth (14,63; *w*)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Wirkstoff	Schlüssel-Bande (μ) (Intensität)	Durch die Schlüsselbande unterscheidbar von . . ., dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt	Durch die Schlüsselbande nicht unterscheidbar von . . ., weil dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt
Dieldrin	11,80 (*s*)	Ald (12,01; *s*); Par (11,58; *m*); MPar (12,00; *m*); Mal (11,92; *m*); Diaz (12,12; *w*); Kar (10,39; *s*); Ted (12,00; *m*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); Capt (11,39; *m*)	DDT (11,78; *w*); HCH (11,75; *s*); End (11,76; *s*); Chlorth (11,86; *s*); TMTD (11,76; *s*)
Aldrin	7,61 (*s*)	DDT (7,11; *w*); HCH (7,80; *w*); Par (7,40; *s*); Chlorth (7,40; *m*); Ted (7,79; *w*); Ferb (8,02; *m*); TMTD (8,08; *s*); Capt (7,45; *w*)	Diel (7,70; *w*); End (7,68; *w*); MPar (7,61; *w*); Mal (7,66; *w*); Diaz (7,67; *m*); Kar (7,70; *w*); Zin (7,56; *w*)
	7,99 (*s*)	DDT (7,11; *w*); HCH (7,80; *w*); Par (8,16; *m*); MPar (8,20; *m*); Diaz (7,67; *m*); Kar (8,21; *w*); Ted (7,79; *w*); Zin (7,80; *w*); TMTD (8,08; *s*)	Diel (7,99; *m*); End (7,90; *m*); Mal (7,92; *w*); Chlorth (7,94; *m*); Ferb (8,02; *m*); Capt (7,93; *s*)
	9,69 (*s*)	DDT (9,86; *s*); HCH (9,09; *w*); End (9,54; *w*); Mal (9,82; *s*); Kar (9,13; *s*); Ted (9,85; *w*); Ferb (10,22; *m*); Zin (9,55; *w*)	Diel (9,60; *m*); Par (9,77; *s*); MPar (9,69; *s*); Chlorth (9,62; *s*); Diaz (9,67; *s*); TMTD (9,62; *w*); Capt (9,60; *w*)
	12,01 (*s*)	HCH (11,75; *s*); End (11,76; *s*); Chlorth (11,86; *s*); Kar (13,83; *w*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); TMTD (11,76; *s*); Capt (12,30; *m*)	DDT (11,93; *m*); Diel (12,02; *w*); Par (12,11; *m*); MPar (12,00; *m*); Mal (11,92; *m*); Diaz (12,12; *w*); Ted (12,01; *m*)
	13,84 (*s*)	DDT (13,20; *w*); HCH (14,27; *m*); Diel (14,20; *m*); Par (13,32; *w*); MPar (13,31; *w*); Mal (12,17; *m*); Chlorth (13,36; *w*); Diaz (12,52; *w*); Ted (14,16; *w*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); TMTD (11,76; *s*); Capt (13,57; *m*)	End (13,88; *w*); Kar (13,83; *w*)
	14,35 (*s*)	DDT (14,06; *w*); Diel (14,20; *m*); End (14,68; *w*); Par (13,32; *w*); MPar (14,55; *w*); Mal (12,17; *m*); Chlorth (14,63; *w*); Diaz (12,52; *w*); Kar (13,83; *w*); Ted (14,16; *w*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); TMTD (11,76; *s*); Capt (14,50; *m*)	HCH (14,27; *m*)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Wirkstoff	Schlüsselbande (μ) (Intensität)	Durch die Schlüsselbande unterscheidbar von ..., dessen nächste Bande bei (... μ; Intensität) liegt	Durch die Schlüsselbande nicht unterscheidbar von ..., weil dessen nächste Bande bei (... μ; Intensität) liegt
Endrin	11,76 (*s*)	Ald (12,01; *s*); Par (11,58; *m*); MPar (11,56; *m*); Mal (11,92; *m*); Diaz (12,12; *w*); Kar (10,39; *s*); Ted (12,01; *m*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); Capt (11,39; *m*)	DDT (11,78; *w*); HCH (11,75; *s*); Diel (11,80; *s*); Chlorth (11,86; *s*); TMTD (11,76; *s*)
	13,33 (*m*)	DDT (13,20; *w*); HCH (12,85; *m*); Diel (12,74; *w*); Ald (12,90; *m*); Mal (12,17; *m*); Diaz (12,52; *w*); Kar (13,83; *w*); Ted (13,18; *s*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); TMTD (11,76; *s*)	Par (13,32; *w*); MPar (13,31; *w*); Chlorth (13,36; *w*); Capt (13,32; *w*)
Parathion	6,56 (*s*)	DDT (6,69; *s*); HCH (7,44; *s*); Diel (6,79; *w*); Ald (6,82; *w*); End (6,25; *w*); Mal (6,80; *w*); Capt (6,98; *w*)	MPar (6,55; *s*); Chlorth (6,53; *s*); Diaz (6,51; *m*); Kar (6,47; *s*); Ted (6,51; *w*); Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,64; *s*)
	7,40 (*s*)	DDT (7,11; *w*); Diel (7,27; *w*); Ald (7,61; *s*); End (7,68; *w*); Ferb (7,19; *s*); Zin (7,56; *w*); TMTD (7,27; *s*)	HCH (7,44; *s*); MPar (7,39; *s*); Mal (7,37; *w*); Chlorth (7,40; *m*); Diaz (7,31; *w*); Kar (7,42; *s*); Ted (7,47; *s*); Capt (7,45; *w*)
	9,77 (*s*)	HCH (10,48; *m*); Diel (9,60; *m*); End (9,91; *w*); Chlorth (9,62; *s*); Kar (10,39; *s*); Ferb (10,22; *m*); Zin (9,55; *m*); TMTD (9,62; *w*); Capt (9,60; *w*)	DDT (9,86; *s*); Ald (9,69; *s*); MPar (9,69; *s*); Mal (9,82; *s*); Diaz (9,67; *s*); Ted (9,85; *w*)
	10,78 (*s*)	DDT (9,86; *s*); HCH (10,94; *m*); Diel (10,94; *m*); Ald (10,95; *m*); End (11,02; *w*); Mal (9,82; *s*); Chlorth (10,47; *s*); Diaz (10,60; *m*); Kar (10,39; *s*); Ted (11,10; *w*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); TMTD (10,48; *m*); Capt (11,06; *w*)	MPar (10,69; *m*)
Methylparathion	6,55 (*s*)	DDT (6,69; *s*); HCH (7,44; *s*); Diel (6,79; *w*); Ald (6,29; *m*); End (6,25; *w*); Mal (6,80; *w*); Capt (6,98; *w*)	Par (6,56; *s*); Chlorth (6,53; *s*); Diaz (6,51; *m*); Kar (6,47; *s*); Ted (6,51; *w*); Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,64; *s*)
	7,39 (*s*)	DDT (7,11; *w*); Diel (7,27; *w*); Ald (7,61; *s*); End (7,68; *w*); Ferb (7,19; *s*); Zin (7,22; *w*); TMTD (7,27; *s*)	HCH (7,44; *s*); Par (7,40; *s*); Mal (7,37; *w*); Chlorth (7,40; *m*); Diaz (7,31; *w*); Kar (7,42; *s*); Ted (7,47; *s*); Capt (7,45; *w*)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Wirkstoff	Schlüssel-Bande (μ) (Intensität)	Durch die Schlüsselbande unterscheidbar von . . ., dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt	Durch die Schlüsselbande nicht unterscheidbar von . . ., weil dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt
	9,69 (*s*)	DDT (9,86; *s*); HCH (9,09; *w*); End (9,54; *w*); Mal (9,82; *s*); Kar (9,13; *s*); Ted (9,85; *w*); Ferb (10,22; *m*)	Diel (9,60; *m*); Ald (9,69; *s*); Par (9,77; *s*); Chlorth (9,62; *s*); Diaz (9,67; *s*); Zin (9,55; *w*); TMTD (9,62; *w*); Capt (9,60; *w*)
Malathion	5,73 (*s*)	DDT (6,30; *w*); HCH (7,44; *s*); Diel (6,24; *m*); Ald (6,29; *m*); End (6,25; *w*); Par (6,21; *m*); MPar (6,19; *w*); Chlorth (6,31; *s*); Diaz (6,10; *w*); Ted (6,33; *m*); Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,64; *s*)	Kar (5,69; *s*); Capt (5,76; *s*)
	9,82 (*s*)	HCH (10,48; *m*); Diel (9,95; *m*); MPar (9,69; *s*); Diaz (9,67; *s*); Kar (9,13; *s*); Ferb (10,22; *m*); Zin (9,55; *w*); TMTD (9,62; *w*); Capt (9,60; *w*)	DDT (9,86; *s*); Ald (9,85; *w*); End (9,91; *w*); Par (9,77; *s*); Chlorth (9,62; *s*); Ted (9,85; *w*)
Chlorthion	6,31 (*s*)	HCH (7,44; *s*); Mal (6,80; *w*); Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,64; *s*); Capt (5,76; *s*)	DDT (6,30; *w*); Diel (6,24; *m*); Ald (6,29; *m*); End (6,25; *w*); Par (6,28; *m*); MPar (6,29; *m*); Diaz (6,25; *w*); Kar (6,25; *w*); Ted (6,33; *m*)
	6,53 (*s*)	DDT (6,69; *s*); HCH (7,44; *s*); Diel (6,79; *w*); Ald (6,29; *m*); End (6,25; *w*); Mal (6,80; *w*); Capt (6,98; *w*)	Par (6,56; *s*); MPar (6,55; *s*); Diaz (6,51; *m*); Kar (6,47; *s*); Ted (6,51; *w*); Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,64; *s*)
	9,62 (*s*)	DDT (9,86; *s*); HCH (9,09; *w*); Par (9,77; *s*); Mal (9,82; *s*); Kar (9,13; *s*); Ted (9,43; *m*); Ferb (10,22; *m*)	Diel (9,60; *m*); Ald (9,69; *s*); End (9,54; *w*); MPar (9,69; *s*); Diaz (9,67; *s*); Zin (9,55; *w*); TMTD (9,62; *w*); Capt (9,60; *w*)
	10,47 (*s*)	DDT (9,86; *s*); Diel (10,94; *m*); Ald (10,10; *w*); End (10,19; *w*); Par (10,24; *w*); MPar (10,69; *m*); Mal (9,82; *s*); Diaz (10,60; *m*); Ted (9,85; *w*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); Capt (11,06; *w*)	HCH (10,48; *m*); Kar (10,39; *s*); TMTD (10,48; *m*)
	11,86 (*s*)	Ald (12,01; *s*); Par (12,11; *m*); MPar (12,00; *m*); Diaz (12,12; *w*); Kar (13,83; *w*); Ted (12,01; *m*); Ferb (10,22; *m*); Zin 10,25; *m*); Capt (12,30; *m*)	DDT (11,78; *w*); HCH (11,75; *s*); Diel (11,80; *s*); End (11,76; *s*); Mal (11,92; *m*); TMTD (11,76; *s*)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Wirkstoff	Schlüsselbande (μ) (Intensität)	Durch die Schlüsselbande unterscheidbar von . . ., dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt	Durch die Schlüsselbande nicht unterscheidbar von . . ., weil dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt
Diazinon	6,40 (*s*)	HCH (7,44; *s*); Diel (6,24; *m*); End (6,25; *w*); Par (6,28; *m*); Mal (6,80; *w*); Chlorth (6,53; *s*); Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,64; *s*); Capt (6,98; *w*)	DDT (6,30; *w*); Ald (6,29; *m*); MPar (6,29; *m*); Kar (6,47; *s*); Ted (6,39; *m*)
	9,67 (*s*)	DDT (9,86; *s*); HCH (9,09; *w*); End (9,54; *w*); Mal (9,82; *s*); Kar (9,13; *s*); Ted (9,85; *w*); Ferb (10,22; *m*); Zin (9,55; *w*)	Diel (9,60; *m*); Ald (9,69; *s*); Par (9,77; *s*); MPar (9,69; *s*); Chlorth (9,62; *s*); TMTD (9,62; *w*); Capt (9,60; *w*)
Karathan	5,69 (*s*)	DDT (6,30; *w*); HCH (7,44; *s*); Diel (6,24; *m*); Ald (6,29; *m*); End (6,25; *w*); Par (6,21; *w*); MPar (6,19; *m*); Chlorth (6,31; *s*); Diaz (6,10; *w*); Ted (6,33; *m*); Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,64; *s*)	Mal (5,73; *s*); Capt (5,76; *s*)
	6,47 (*s*)	DDT (6,30; *w*); HCH (7,44; *s*); Diel (6,24; *m*); Ald (6,29; *m*); End (6,25; *w*); Mal (6,80; *w*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,64; *s*); Capt (5,76; *s*)	Par (6,56; *s*); MPar (6,55; *s*); Chlorth (6,53; *s*); Diaz (6,40; *s*); Ted (6,51; *w*); Ferb (6,58; *s*)
	7,42 (*s*)	DDT (7,11; *w*); Diel (7,27; *w*); Ald (7,61; *s*); End (7,68; *w*); Ferb (7,19; *s*); Zin (7,56; *w*); TMTD (7,27; *s*)	HCH (7,44; *s*); Par (7,40; *s*); MPar (7,39; *s*); Mal (7,37; *w*); Chlorth (7,40; *m*); Diaz (7,31; *w*); Ted (7,47; *s*); Capt (7,45; *w*)
	8,79 (*s*)	DDT (8,97; *w*); HCH (9,09; *w*); Diel (9,06; *w*); Ald (9,02; *w*); End (8,49; *w*); Par (8,60; *w*); MPar (8,65; *w*); Mal (8,49; *m*); Chlorth (8,47; *w*); Ted (8,59; *s*); Zin (8,18; *w*)	Diaz (8,77; *w*); Ferb (8,76; *s*); TMTD (8,69; *m*); Capt (8,87; *m*)
	9,13 (*s*)	End (9,31; *w*); Mal (8,49; *m*); Chlorth (9,62; *s*); Ferb (8,76; *s*); Zin (9,55; *w*); TMTD (8,69; *m*); Capt (9,45; *m*)	DDT (9,12; *s*); HCH (9,09; *w*); Diel (9,15; *w*); Ald (9,12; *w*); Par (9,10; *w*); MPar (9,12; *w*); Diaz (9,07; *w*); Ted (9,13; *m*)
	10,39 (*s*)	DDT (9,86; *s*); Diel (9,95; *m*); Ald (10,10; *w*); End (10,19; *w*); Par (10,24; *w*); MPar (10,69; *m*); Mal (9,82; *s*); Diaz (10,22; *m*); Ted (9,85; *w*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); Capt (9,60; *w*)	HCH (10,48; *m*); Chlorth (10,47; *s*); TMTD (10,29; *s*)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Wirkstoff	Schlüssel-Bande (μ) (Intensität)	Durch die Schlüsselbande unterscheidbar von . . ., dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt	Durch die Schlüsselbande nicht unterscheidbar von . . ., weil dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt
Tedion V 8	6,94 (*s*)	DDT (6,69; *s*); HCH (7,44; *s*); Diel (6,79; *w*); Ald (6,82; *w*); End (6,25; *w*); Par (6,70; *m*); Chlorth (6,78; *m*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,68; *s*)	MPar (6,93; *w*); Mal (6,88; *w*); Diaz (6,92; *w*); Kar (6,92; *w*); Ferb (6,89; *w*); Capt (6,98; *w*)
	7,47 (*s*)	DDT (7,11; *w*); Diel (7,27; *w*); Ald (7,61; *s*); End (7,68; *w*); Diaz (7,31; *w*); Ferb (7,19; *s*); TMTD (7,27; *s*)	HCH (7,44; *s*); Par (7,40; *s*); MPar (7,39; *s*); Mal (7,51; *w*); Chlorth (7,40; *m*); Kar (7,42; *s*); Zin (7,56; *w*); Capt (7,45; *w*)
	8,59 (*s*)	DDT (8,97; *w*); HCH (9,09; *w*); Chlorth (8,47; *w*); Kar (8,79; *s*); Ferb (8,76; *s*); Zin (8,18; *w*); Capt (8,41; *w*)	Diel (8,48; *m*); Ald (8,53; *m*); End (8,49; *w*); Par (8,60; *w*); MPar (8,65; *w*); Mal (8,49; *m*); Diaz (8,58; *w*); TMTD (8,69; *m*)
	13,18 (*s*)	HCH (12,85; *m*); Diel (12,74; *m*); Ald (12,90; *m*); End (13,33; *m*); MPar (13,31; *w*); Mal (12,17; *m*); Chlorth (13,36; *w*); Diaz (12,52; *w*); Kar (13,83; *w*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); TMTD (11,76; *s*); Capt (13,05; *m*)	DDT (13,20; *w*); Par (13,08; *m*)
Ferbam	6,58 (*s*)	HCH (7,44; *s*); Diel (6,79; *w*); Ald (6,82; *w*); End (6,25; *w*); Mal (6,80; *w*); Capt (6,98; *w*)	DDT (6,69; *s*); Par (6,56; *s*); MPar (6,55; *s*); Chlorth (6,53; *s*); Diaz (6,51; *m*); Kar (6,47; *s*); Ted (6,51; *w*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,68; *s*)
	7,19 (*s*)	HCH (7,44; *s*); Ald (6,82; *w*); End (7,68; *w*); Chlorth (7,40; *m*); Kar (7,42; *s*)	DDT (7,11; *w*); Diel (7,27; *w*); Par (7,18; *w*); MPar (7,25; *w*); Mal (7,16; *w*); Diaz (7,18; *w*); Ted (7,16; *w*); Zin (7,22; *w*); TMTD (7,12; *m*); Capt (7,24; *w*)
	8,76 (*s*)	DDT (8,97; *w*); HCH (9,09; *w*); Diel (8,48; *m*); Ald (8,53; *m*); End (8,49; *w*); Par (8,60; *w*); Mal (8,49; *m*); Chlorth (8,47; *w*); Ted (8,59; *s*); Zin (8,18; *w*)	MPar (8,65; *w*); Diaz (8,77; *w*); Kar (8,79; *s*); TMTD (8,69; *m*); Capt (8,87; *m*)
Zineb	6,60 (*s*)	HCH (7,44; *s*); Diel (6,79; *w*); Ald (6,82; *w*); End (6,25; *w*); Mal (6,80; *w*); Kar (6,47; *s*); Capt (6,98; *w*)	DDT (6,69; *s*); Par (6,56; *s*); MPar (6,55; *s*); Chlorth (6,53; *s*); Diaz (6,51; *m*); Ted (6,51; *m*); Ferb (6,58; *s*); TMTD (6,64; *s*)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Wirkstoff	Schlüssel-Bande (μ) (Intensität)	Durch die Schlüsselbande unterscheidbar von . . ., dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt	Durch die Schlüsselbande nicht unterscheidbar von . . ., weil dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt
Tetramethylthiuramdisulfid	6,64 (*s*)	HCH (7,44; *s*); Diel (6,79; *w*); Ald (6,82; *w*); End (6,25; *w*); Mal (6,80; *w*); Kar (6,47; *s*); Ted (6,76; *m*); Diaz (6,51; *m*); Capt (6,98; *w*)	DDT (6,69; *s*); Par (6,70; *m*); MPar (6,72; *w*); Chlorth (6,53; *s*); Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*)
	6,68 (*s*)	HCH (7,44; *s*); Ald (6,82; *w*); End (6,25; *w*); Mal (6,80; *w*); Diaz (6,51; *m*); Kar (6,83; *w*); Capt (6,98; *w*)	DDT (6,69; *s*); Diel (6,79; *w*); Par (6,70; *m*); MPar (6,72; *w*); Chlorth (6,78; *m*); Ted (6,76; *m*); Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*)
	7,27 (*s*)	DDT (7,11; *w*); HCH (7,44; *s*); Ald (7,61; *s*); End (7,68; *w*); Chlorth (7,40; *m*); Kar (7,42; *s*)	Diel (7,27; *w*); Par (7,18; *w*); MPar (7,25; *w*); Mal (7,25; *w*); Diaz (7,31; *w*); Ted (7,16; *w*); Ferb (7,19; *s*); Zin (7,22; *w*); Capt (7,24; *w*)
	8,08 (*s*)	DDT (8,97; *w*); HCH (7,80; *w*); MPar (8,20; *m*); Mal (7,92; *w*); Diaz (8,58; *w*); Kar (8,21; *w*); Ted (7,79; *w*); Capt (7,93; *s*)	Diel (7,99; *m*); Ald (7,99; *s*); End (8,09; *w*); Par (8,16; *m*); Chlorth (8,18; *m*); Ferb (8,02; *m*); Zin (8,18; *w*)
	10,29 (*s*)	DDT (9,86; *s*); HCH (10,48; *m*); Diel (9,95; *m*); Ald (10,10; *w*); MPar (9,94; *w*); Mal (9,82; *s*); Chlorth (10,47; *s*); Ted (9,85; *w*); Capt (9,60; *w*)	End (10,19; *w*); Par (10,24; *w*); Diaz (10,22; *m*); Kar (10,39; *s*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*)
	11,76 (*s*)	Ald (12,01; *s*); Par (11,58; *m*); MPar (11,56; *m*); Mal (11,92; *m*); Diaz (12,12; *w*); Kar (10,39; *s*); Ted (12,01; *m*); Ferb (10,22; *m*); Zin (10,25; *m*); Capt (11,39; *m*)	DDT (11,78; *w*); HCH (11,75; *s*); Diel (11,80; *s*); End (11,76; *s*); Chlorth (11,86; *s*)
Captan	5,76 (*s*)	DDT (6,30; *w*); HCH (7,44; *s*); Diel (6,24; *m*); Ald (6,29; *m*); End (6,25; *w*); Par (6,21; *w*); MPar (6,19; *w*); Chlorth (6,31; *s*); Diaz (6,10; *w*); Ted (6,33; *m*); Ferb (6,58; *s*); Zin (6,60; *s*); TMTD (6,64; *s*)	Mal (5,73; *s*); Kar (5,69; *s*)
	7,93 (*s*)	DDT (7,11; *w*); HCH (7,80; *w*); Par (8,16; *m*); MPar (7,61; *w*); Diaz (7,67; *m*); Kar (7,70; *w*); Ted (7,79; *w*); Zin (7,80; *w*); TMTD (8,08; *s*)	Diel (7,99; *m*); Ald (7,99; *s*); End (7,90; *w*); Mal (7,92; *w*); Chlorth (7,94; *m*); Ferb (8,02; *m*)

Tabelle 3. *Ergänzung zum Auswerteschema der Tab. 2 (m-Banden)*

Wirkstoff	Schlüsselbande (μ) (Intensität)	Durch die Schlüsselbande unterscheidbar von . . ., dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt
γ-HCH	10,94 (*m*)	Chlorth (10,47; *s*)
	12,85 (*m*)	Chlorth (12,46; *m*)
	14,27 (*m*)	Chlorth (14,63; *w*)
Dieldrin	6,24 (*m*)	HCH (7,44; *s*); TMTD (6,64; *s*)
	7,99 (*m*)	DDT (8,97; *w*); HCH (7,80; *w*)
	8,48 (*m*)	DDT (8,97; *w*); HCH (9,09; *w*); TMTD (8,69; *m*)
	9,28 (*m*)	DDT (9,12; *s*); HCH (9,09; *w*); Chlorth (9,62; *s*); TMTD (9,62; *w*)
	9,60 (*m*)	DDT (9,86; *s*); HCH (9,09; *w*)
	9,95 (*m*)	HCH (10,48; *m*); Chlorth (9,62; *s*); TMTD (9,62; *w*)
	10,94 (*m*)	DDT (11,78; *w*); Chlorth (11,36; *m*); TMTD (10,48; *m*)
	12,32 (*m*)	DDT (11,93; *m*); HCH (12,85; *m*); End (11,76; *s*); Chlorth (12,46; *m*); TMTD (11,76; *s*);
	14,20 (*m*)	DDT (14,06; *m*); End (14,68; *w*); Chlorth (14,63; *w*); TMTD (11,76; *s*)
Endrin*	9,31 (*w*)	Chlorth (9,62; *s*)
	9,91 (*w*)	Chlorth (9,62; *s*)
	10,19 (*w*)	Chlorth (10,47; *s*)
	11,02 (*w*)	Chlorth (11,36; *m*)
	13,88 (*w*)	Chlorth (13,36; *w*)
Parathion	12,11 (*m*)	MPar (12,00; *m*)
Methylparathion	8,20 (*m*)	Diaz (8,58; *w*)
	10,69 (*m*)	Chlorth (10,47; *s*)
	10,98 (*m*)	Par (10,78; *s*); Chlorth (11,36; *m*); Diaz (10,60; *m*)
	11,56 (*m*)	Diaz (12,12; *w*)
	12,00 (*m*)	Par (12,11; *m*); Chlorth (11,86; *s*); Diaz (12,12; *w*)
	13,02 (*m*)	Chlorth (13,36; *w*); Diaz (12,52; *w*)
Chlorthion	6,78 (*m*)	TMTD (7,12; *m*)
	7,40 (*m*)	TMTD (7,27; *s*)

* Die zugrunde gelegte Minimalextinktion von etwa 0,04 wird hier schon von den (*w*)-Banden erreicht.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Wirkstoff	Schlüsselbande (μ) (Intensität)	Durch die Schlüsselbande unterscheidbar von . . ., dessen nächste Bande bei (. . . μ; Intensität) liegt
	7,94 (*m*)	TMTD (8,08; *s*)
	11,36 (*m*)	TMTD (11,76; *s*)
	12,46 (*m*)	TMTD (11,76; *s*)
Diazinon	6,51 (*m*)	Ald (6,29; *m*)
	10,22 (*m*)	Ald (10,10; *w*); MPar (9,94; *w*)
	10,60 (*m*)	Ald (10,95; *m*)
Ferbam	8,02 (*m*)	MPar (8,20; *m*); Diaz (8,58; *w*)
	10,22 (*m*)	MPar (9,94; *w*)
Zineb	10,25 (*m*)	DDT (9,86; *s*); MPar (10,69; *m*); Chlorth (10,47; *s*); Ted (9,85; *w*)
Captan	8,87 (*m*)	Mal (8,87; *m*)
	9,45 (*m*)	Mal (9,82; *s*)
	11,39 (*m*)	Mal (11,92; *m*)
	12,30 (*m*)	Mal (12,17; *m*)
	13,05 (*m*)	Mal (12,17; *m*)
	13,57 (*m*)	Mal (12,17; *m*)
	14,50 (*m*)	Mal (12,17; *m*)

Damit auch die (*m*)-Banden die geforderte Extinktion von etwa 0,04 erreichen, müssen die Wirkstoffe der Tab. 3 in Mengen von 600—700 μg vorliegen. Für den Variationsbereich dieser Mengenangabe gilt das bei den (*s*)-Banden Gesagte analog. In diesem Mengenbereich läßt sich nur Ferbam nicht neben TMTD und Zineb nicht neben Parathion, Diazinon, Ferbam oder TMTD nachweisen. Erhöht man die angewendeten Wirkstoffmengen noch mehr und greift auf die (*w*)-Banden zurück, dann ist auch in den letztgenannten Fällen eine Unterscheidung möglich. Ferbam kann durch die Bande bei 6,89 μ (*w*) neben TMTD erkannt werden. Zineb kann durch die Bande bei 9,55 μ (*w*) neben Parathion, durch die bei 8,18 μ (*w*) oder 9,55 μ (*w*) neben Diazinon, durch die bei 7,56 μ (*w*), 7,80 μ (*w*) oder 8,18 μ (*w*) neben Ferbam und durch die bei 7,56 μ (*w*) oder 7,80 μ (*w*) neben TMTD identifiziert werden.

Man hat also 3 Gruppen von Wirkstoffen zu unterscheiden. Die Wirkstoffe der 1. Gruppe sind durch die (*s*)-Banden neben jedem der hier behandelten Wirkstoffe nachweisbar. Im Vergleich zu den anderen Gruppen

werden hier zum Nachweis die geringsten Wirkstoffmengen benötigt. Die Wirkstoffe der 2. Gruppe sind nur unter Einbeziehung der (*m*)-Banden neben den restlichen Wirkstoffen lückenlos nachweisbar. Strebt man diese Vollzähligkeit an, dann sind höhere Wirkstoffkonzentrationen notwendig (etwa 1,5—2mal soviel wie bei der 1. Gruppe). Die Wirkstoffe der 3. Gruppe sind nur durch Ausweitung des Auswerteschemas auf die (*w*)-Banden von allen hier behandelten Wirkstoffen unterscheidbar. Die zum lückenlosen Nachweis neben den anderen Wirkstoffen benötigte Wirkstoffmenge ist von allen 3 Gruppen hier am größten.

Beispiel

Hat man einen gereinigten, Wirkstoffe enthaltenden Eindampfrückstand vorliegen, so stellt man daraus einen KBr-Preßling her. Dazu wird der Rückstand mit möglichst wenig warmem Aceton aus dem Eindampfgefäß gelöst und diese Lösung direkt auf das KBr-Pulver aufgetropft. Das KBr befindet sich in einem auf etwa 50° C angewärmten Achatmörser*. Nach Verdunstung des Acetons wird die Tablette gepreßt und das Spektrum zwischen 5 und 15 μ unter den günstigsten Bedingungen aufgenommen. Man bestimmt nun so genau wie möglich die Lage der stärksten Banden des Spektrums (Lage der Eichbande und Dehnung oder Schrumpfung des Registrierpapieres beachten!). Es scheint zunächst naheliegend, von diesen Banden aus auf die anwesenden Wirkstoffe zu schließen. Die dazu benötigte Tabelle, die nach steigenden oder fallenden Wellenlängen geordnet sein müßte, wäre jedoch sehr umfangreich. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die An- oder Abwesenheit jedes der 16 Wirkstoffe unter Berücksichtigung der Störstoffe an Hand des Spektrums feststellt. Dieser Vorgang soll an einem Beispiel erläutert werden**.

Abb. 1 zeigt das Spektrum einer Mischung, von der weder Zahl noch Art der Wirkstoffe bekannt sein sollen. (Das Spektrum wurde mit einem Leitz Infrarot-Spektrographen aufgenommen; Wirkstoffkonzentrationen jeweils 300 μg auf 500 mg KBr). An Hand der Tab. 2 prüft man Wirkstoff auf Wirkstoff, ob die dort genannten Schlüsselbanden im Spektrum auftreten. Ist keine der für einen Wirkstoff angegebenen Schlüsselbanden auffindbar, dann wird der betreffende Wirkstoff als nicht vorhanden notiert. Im hier behandelten Beispiel sind die Schlüsselbanden von Dieldrin, Endrin, Parathion, Methylparathion, Chlorthion, Diazinon, Zineb, Ferbam und Captan im Spektrum nicht auffindbar. Die genannten Stoffe sind in der untersuchten Mischung also nicht vorhanden. Wirkstoffe, von denen sich alle oder einige der Schlüsselbanden im Spektrum auffinden lassen, werden ebenfalls notiert. Dafür hat sich das folgende Schema (Tab. 4) bewährt, das die restlichen Wirkstoffe umfaßt. Die aufgefundene Schlüsselbande wird unter dem dazugehörigen Wirkstoff eingetragen. Durch ein x wird angezeigt, daß der Wirkstoff durch diese Schlüsselbande von allen mit x gezeichneten Wirkstoffen nicht zu unterscheiden ist (vgl. rechte Spalte der Tab. 2). Schlüsselbanden, die im Spektrum nicht vorhanden sind, werden in Klammern ( ) gesetzt.

Hat man auf diese Weise alle Banden und ihre Störungen eingetragen, betrachtet man zunächst die Wirkstoffe, deren Schlüsselbanden vollzählig im Spektrum aufgefunden wurden. In unserem Beispiel sind das DDT, Tedion und TMTD. DDT und

---

* Auf diese Weise wurden auch die KBr-Preßlinge der flüssigen Wirkstoffe (Tab. 1) aufgenommen.

** Die Auswertung von Spektren, die wesentlich komplizierter sind als das erläuterte Beispiel, erfordert allerdings einige Übung.

Tedion sind durch mindestens je eine der aufgefundenen Schlüsselbanden von den restlichen Wirkstoffen unterscheidbar; DDT und Tedion sind also in unserer Mischung vorhanden. Bei TMTD ist die eine (6,64 μ) der 6 Schlüsselbanden im Spektrum nur als „shoulder" angedeutet. Es wäre verfehlt, den Nachweis von TMTD nur auf diese eine Bande zu stützen. Aber in Verbindung mit den übrigen 5 Schlüsselbanden, durch die TMTD wiederum von allen restlichen Wirkstoffen unterscheidbar ist, ist der Nachweis von TMTD in unserem Beispiel einwandfrei. Dann kommen die Wirkstoffe an die Reihe, bei denen die Schlüsselbanden nur teilweise im Spektrum aufgefunden wurden (hier γ-HCH, Aldrin, Malathion und Karathan). Sind mehr als die Hälfte der möglichen Schlüsselbanden nicht im Spektrum aufgefunden worden, dann liegt der betreffende Wirkstoff in der Mischung nicht vor*. Es muß jedoch eine Erklärung für die trotzdem aufgefundenen Schlüsselbanden gegeben werden. Diese Erklärung ist sehr leicht zu finden, wenn man in dem Schema diejenigen Störbanden markiert (hier durch Fettdruck), die von den bereits nachgewiesenen Wirkstoffen herrühren. Es zeigt sich, daß alle jene trotzdem aufgefundenen Banden gar keine Schlüsselbanden, sondern Störbanden der 3 Stoffe DDT, Tedion und TMTD sind. Bei γ-HCH sind mehr als die Hälfte der Schlüsselbanden im Spektrum aufgefunden worden. In solchen Fällen ist die Aussage etwas schwieriger. Jedoch fehlt im Spektrum die Bande des γ-HCH bei 14,62 μ, die durch keine Bande der nachgewiesenen Stoffe DDT, TMTD und Tedion verdeckt werden könnte. Die beiden aufgefundenen Banden bei 7,44 und 11,75 μ sind also ebenfalls Störbanden von Tedion bzw. DDT und TMTD; sie sind keine Banden des γ-HCH.

Zusammenfassend läßt sich sagen: die Mischung, deren Spektrum aufgenommen wurde, besteht aus den 3 Wirkstoffen DDT, Tedion und TMTD.

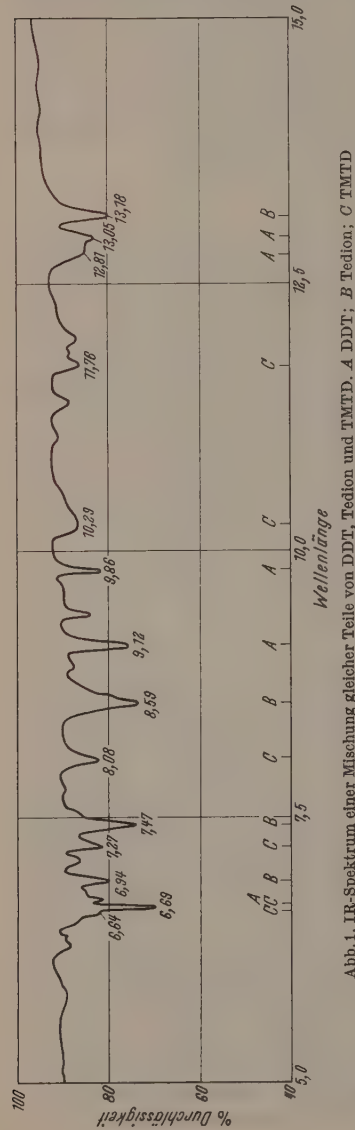


Abb. 1. IR-Spektrum einer Mischung gleicher Teile von DDT, Tedion und TMTD. *A* DDT; *B* Tedion; *C* TMTD

* Um den Überblick nicht zu verlieren, werden bei bandenreichen Spektren diese Verbindungen besser von vornherein gesondert behandelt.

Tabelle 4. *Auswertehilfe*

DDT	HCH	Aldrin	Malathion	Karathan	Tedion	TMTD
6,69			x		x	x
9,12	x	x		x	x	
9,86		x	x		x	
12,81	x	x				
13,05						
	7,44		x	x	x	
x	11,75					x
	(14,62)					
		(7,61)				
		(7,99)				
		(9,68)				
x		12,01	x		x	
		(13,84)				
		(14,35)				
			(5,73)			
x		x	9,82		x	
				(5,69)		
				(6,47)		
	x		x	7,42	x	
				(8,79)		
x	x	x		9,13	x	
				(10,39)		
			x	x	6,94	
	x		x	x	7,47	
		x	x		8,59	x
x					13,18	
						6,64
x					x	6,68
			x		x	7,27
		x				8,08
				x		10,29
x	x					11,76

Ausblick

Es soll versucht werden, durch Verbesserung der Apparatur die untere Nachweisgrenze der Wirkstoffe aus dem Halbmikrobereich in den Mikrobereich zu verlegen, was wegen des Problemes der Wirkstoffrückstände auf Erntegut besonders interessant wäre. Da jedoch alle Pflanzenstoffe, die durch den Extraktionsprozeß des Wirkstoffes mit in die Analyse geraten, ebenfalls eine mehr oder minder starke Absorption im IR-Gebiet zeigen, müssen Methoden zur Trennung von Pflanzenextraktstoffen und Wirkstoffen gefunden werden. Derartige Arbeiten laufen. Über sie soll später berichtet werden.

Summary

It is shown, that each component of a mixture of several pesticides can be recognized by the IR-spectrum of the mixture in certain ranges of concentration. For this purpose a special diagram was elaborated for

16 pesticides. The procedure is illustrated by the example of a 3-component mixture.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Literatur

[1] Austin, jr. H. C., F. L. Bonner and E. A. Epps, jr.: J. Assoc. off agric. Chemists **40**, 286 (1957); vgl. diese Z. **160**, 77 (1958). — [2] Braid, P. E., and J. LeBoeuf: Analyt. Chemistry **29**, 1625 (1957); vgl. diese Z. **162**, 379 (1958). — [3] Bunger, W. B., and R. W. Richburg: J. agric. Food Chem. **5**, 127 (1957). — [4] Coulson, D. M., and L. A. Cavenagh: J. agric., Food Chem. **7**, 250 (1959). — [5] Daasch, L. W.: Analyt. Chemistry **19**, 779 (1947); vgl. diese Z. **129**, 454 (1949). — [6] Downing, I. R., W. V. Freed, J. F. Walker and C. D. Patterson: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 461 (1946). — [7] Firestone, D., and P. J. Vollmer: J. Assoc. off. agric. Chemists, **39**, 866 (1956); vgl. diese Z. **157**, 68 (1957). — [8] Freeman, S. K.: Analyt. Chemistry **27**, 1268 (1955); vgl. diese Z. **152**, 393 (1956). — [9] Garhart, M. D., F. J. Witmer and Y. A. Tajima: Analyt. Chemistry **24**, 851 (1952); vgl. diese Z. **141**, 384 (1954). — [10] Gunther, F. A., and R. C. Blinn: Analysis of Insecticides and Acaricides, Intersci. Publ. New York, London, 1955. — [11] Gunther, F. A., and R. C. Blinn: J. agric. Food Chem. **5**, 198 (1957). — [12] Gunther, F. A., R. C. Blinn and I. H. Barkley: J. agric. Food Chem. **5**, 104 (1957). — [13] Henglein, A., G. Schrader u. R. Mühlmann: Diese Z. **141**, 276 (1954). — [14] Kenyon, W. C.: Analyt. Chemistry **24**, 1197 (1952); vgl. diese Z. **141**, 122 (1954). — [15] McDonald, I. R. C., and C. C. Watson: Analyt. Chemistry **29**, 339 (1957); vgl. diese Z. **159**, 75 (1957/58). — [16] Mitchell, L. C.: J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 781 (1958). — [17] Rosenthal, I., C. F. Gordon and M. H. Perlman: J. agric. Food Chem. **5**, 914 (1957). — [18] Susi, H., and H. E. Rector: Analyt. Chemistry **30**, 1933 (1958); vgl. diese Z. **171**, 314 (1959). — [19] Zeumer, H.: Mitt. Biol. Bundesanst., Berlin-Dahlem **94**, Okt. 1958.

Dr. Walther Fischer, Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Straße 19

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft, Berlin

Komplexometrische Aluminiumbestimmungen mit Dithizon als Indicator

Von

G. Gottschalk

(Eingegangen am 4. September 1959)

Al-Ionen bilden mit Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) im p_H-Bereich von 3—8 überwiegend Komplexe vom Typ

$$[Al(H_2O)_2Y]^-$$

mit octaedrischer Struktur und 3 Fünfringchelaten. Oberhalb von p_H 8 überwiegen weniger stabile Hydroxo-ÄDTA-Komplexe wie

$$[Al(OH)(H_2O)Y]^{2-} \text{ und } [Al(OH)_2Y]^{3-}$$

während unterhalb von p_H 3 die Konkurrenz der Protonen-ÄDTA-Komplexe ebenfalls eine starke Stabilitätsminderung hervorruft.

Wegen der dichten Packung der H_2O-Molekeln der I. Sphäre (Hexaaquo-aluminiumkomplex) ist die Umsetzungsgeschwindigkeit nach

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + [H_2Y]^{2-} \rightarrow [Al(H_2O)_2Y]^- + 2H_3O^+ + 2H_2O$$

bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein. Durch Erhitzen der Lösungen auf 100°C kann jedoch eine hinreichend schnelle Umsetzung erzwungen werden.

Bei Gegenwart von hydrophilen Organomolekeln wird die Stabilität des Al-Komplexes um 2—4 Zehnerpotenzen erhöht, da diese durch Dehydratisierung neue Chelatbindungen (maximal weitere 2) ermöglichen.

Der Normalkomplex besitzt eine Stabilität von

$$\log K_M = 16{,}13^5.$$

Die scheinbaren Stabilitätskonstanten $\log K'_M = \log K_M - \log \alpha_H$ ergeben sich für den p_H-Bereich von 3—8 zu:

p_H =	3	4	5	6	7	8
$\log K'_M$ =	5,5	7,7	9,7	11,5	12,8	14,4

Da unterhalb von p_H 5 die Erdalkalien nicht stören und für $\log K'_M > 7$ eine für Titrationen genügende Komplexstabilität erwartet werden kann, sollte zweckmäßig im (4:1)-CH_3COOH/CH_3COONa-Puffer gearbeitet werden, der eine ausreichende Pufferkapazität besitzt.

In wäßriger Lösung stabilisiert dieser Puffer für eine Gesamtacetatkonzentration $C_{Ac} = 0{,}2$ m einen p_H-Wert von 4,1, während in Gegenwart von 50% Äthanol sich ein p_H-Wert von 5,0[1] einstellt.

Man kann bei p_H 4,1—5,0 in Gegenwart von 50% Äthanol eine Stabilität von $\log K'_M = 11-13$ für den Al-Komplex erwarten.

Wegen der relativ langsamen Umsetzungsgeschwindigkeit haben sich letztlich nur *Rücktitrationen* bewährt. Von den zahlreichen bisher vorgeschlagenen visuellen Indicationsmethoden wie z. B. der direkten Titration gegen Chromazurol S[6], den Rücktitrationen gegen Erio T mit Zn-Maßlösungen[5] oder gegen Salicylsäure mit Fe^{III}-Lösungen[4] sowie gegen Dithizon mit Zinklösungen[7] ergibt nur die zuletzt angeführte Methode von Wänninen u. Ringbom[7] bei geringfügiger Modifizierung so scharfe Umschläge, daß auch Mikromengen mit relativer großer Genauigkeit titriert werden können. Im folgenden werden Arbeitsvorschriften und Bewertungsgrößen für die Titration von

0,9 —0,05 mMol Al mit 0,1 m $Na_2[H_2Y]/ZnSO_4$ (Makro)
0,09—0,005 mMol Al mit 0,01 m $Na_2[H_2Y]/ZnSO_4$ (Halbmikro)
9 —0,5 μMol Al mit 0,001 m $Na_2[H_2Y]/ZnSO_4$ (Mikro)

in einer Lösung mit 50% Äthanol und (4:1)-Acetatpuffer gegen eine Lösung von Dithizon in Trichloräthylen („*Tri-Dithizon*") als Indicator

mitgeteilt. Es wurden für jeden Bereich 24 Titrationen durchgeführt und die Ergebnisse im Hinblick auf zufällige und systematische Fehler nach einer kürzlich beschriebenen Ausgleichsrechnung[2] ausgewertet.

Geräte und Reagentien

Für alle 3 Bereiche wurde eine 10 ml-Bürette verwendet, an die ein Vorratsgefäß (Neubauer-Ansatz) angeschmolzen war. Im übrigen entsprachen die Eigenschaften der Büretten den Vorschriften nach DIN 12701.

An *Reagentien* werden benötigt:

a) 0,1/0,01/0,001 m $Na_2[H_2Y]$-Lösungen;

b) 0,1/0,01/0,001 m $ZnSO_4$- oder $(CH_3COO)_2Zn$-Lösungen;

c) 0,05%iges Tri-Dithizon. Man löst 25 mg Dithizon p. a. Merck 3092 in 50 ml Tri und gibt die Lösung in eine braune Flasche. Die Indicatorlösung ist kurz vor Gebrauch anzusetzen. Lösungen, die älter als 1 Woche sind, sollten verworfen werden. Eine Vorreinigung des Dithizon ist im allgemeinen nicht notwendig, sofern man destilliertes Trichloräthylen verwendet.

Tri kann auch durch Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform und Äthanol, auch durch Aceton oder Methanol ersetzt werden, doch erweist sich Tri-Dithizon und Äthanol im Hinblick auf die Löslichkeitsverhältnisse und Schärfe des Umschlages als am besten geeignet.

Arbeitsmethodik

Die bis auf Alkalien und Erdalkalien kationenfreie salz- oder schwefelsaure Al-Lösung (maximal 26 mg Al) wird nach Überführen in einen 300 bzw. 200 ml Erlenmeyer-Weithalskolben auf etwa 10/5/5 ml eingeengt und bis zur schwachen Trübung tropfenweise mit 2 n NaOH-Lösung versetzt. Man bringt die Trübung durch einige Tropfen 2 n Salzsäure gerade zum Verschwinden, setzt 8/4/4 ml 2 n Salzsäure im Überschuß hinzu und pipettiert 10,00 ml 0,1/0,01/0,001 m $Na_2[H_2Y]$-Lösung in die vollkommen klare Lösung. Nach Zusatz von 10/5/5 ml 2 m CH_3COONa-Lösung wird mit Wasser auf 50/25/25 ml verdünnt und für 10 min in ein siedendes Wasserbad gestellt. Danach kühlt man unter fließendem Leitungswasser ab und gibt 50/25/25 ml Äthanol sowie 0,5/0,3/0,3 ml 0,05%iges Tri-Dithizon hinzu. Die schmutzigblaue Lösung wird mit 0,1/0,01/0,001 m $ZnSO_4$- oder $(CH_3COO)_2Zn$-Lösung aus einer 10 ml Bürette bis zum 30 sec bleibenden Hellrot titriert.

Die Maßlösungen werden zweckmäßig mit 99,99%igem Al-Band (Merck 1058) bzw. mit aus diesem bereiteten $AlCl_3$-Lösungen aufeinander eingestellt. Zur Vermeidung systematischer Fehler sollte bei der Einstellung etwa soviel Al als G_f Milligramm vorgelegt werden, wie bei den Proben gefunden wurde*. Man führt mindestens $n_f = 4$ Titrationen nach obiger Arbeitsmethodik durch und berechnet:

$$f = \frac{G_f}{[\mathrm{Al}] \cdot N\,(10{,}00 - V_f \cdot K)} \qquad (1)$$

V_f = Verbrauch an Zn-Maßlösung für G_f mg Al; N = Molarität der Zn- und ÄDTA-Maßlösungen; $K = \dfrac{10.00}{V_{Zn}}$ ($V_{Zn} \hat{=}$ Zn-Maßlösung ohne Al-Gegenwart).

* Näherung nach $c = G_f = [\mathrm{Al}] \cdot N\,(10{,}00 - V)$; V = Verbrauch in Millilitern bei den Proben.

Aus den einzelnen f-Werten wird das arithmetische Mittel $\bar{f}$ gebildet. Bei analytischen Bestimmungen folgt der Al-Gehalt aus

$$c = [\mathrm{Al}] \cdot N \cdot \bar{f}\,(10{,}00 - V \cdot K)\ \mathrm{mg\ Al.} \qquad (2)$$

Verwendet man Einzelfaktoren $\bar{f}_1$ (ÄDTA) und $\bar{f}_2$ (Zn-Lösung), so muß nach

$$c = [\mathrm{Al}] \cdot N \cdot R \cdot [10{,}00 \cdot \bar{f}_1 - (V + 0{,}02) \cdot \bar{f}_2]\ \mathrm{mg\ Al} \qquad (3)$$

gerechnet werden.

Über 5°C hinausgehende Temperaturunterschiede bei der Durchführung der Probentitrationen einerseits und der Einstellungstitrationen andererseits sind durch Korrekturen zu berücksichtigen.

Bewertung

Der Zeitbedarf für die Einzeltitration ohne Berücksichtigung etwa notwendiger Vortrennungen ergibt sich zu 20 min. Der Stundendurchschnitt liegt bei 6 Titrationen.

In jeweils $n = 24$ Titrationen wurden als Standardabweichungen s_K gefunden:

Makro: $s_K = \pm 0{,}045$ mg Al $\triangleq \pm 0{,}017$ ml 0,1 m Maßlösung
Halbmikro: $s_K = \pm 0{,}0025$ mg Al $\triangleq \pm 0{,}009$ ml 0,01 m Maßlösung
Mikro: $s_K = \pm 0{,}59$ µg Al $\triangleq \pm 0{,}022$ ml 0,001 m Maßlösung

Die Schärfe des Umschlages bei den insgesamt 72 Testanalysen als auch bei zahlreichen praktischen Bestimmungen erlaubt hier unmittelbar einen Schluß auf die „wahre Standardabweichung" σ, die sich im Mittel zu:

$$\boxed{\sigma = \pm 0{,}02\ \mathrm{ml} \triangleq 1\ \mathrm{Tropfen}}$$

ergibt, so daß als Fehlerbereiche (Freiheitsgrad $f \to \infty$)

$$T\,(99) = \pm 2{,}576 \cdot \sigma = \pm 0{,}052\ \mathrm{ml}$$
$$T\,(99{,}9) = \pm 3{,}291 \cdot \sigma = \pm 0{,}063\ \mathrm{ml}$$

erwartet werden können. Diese Daten gelten prinzipiell nur für die 10 ml-Bürette. Zumindest im Makrobereich sind bei Verwendung genauerer Bürettensysteme (z.B. Kolbenbüretten) durchaus kleinere Standardabweichungen erzielbar. Man beachte aber, daß bei Abmessung von Volumina mit weniger als $\pm$ 0,01 ml Streuung hohe Anforderungen an die Temperaturkonstanz der Maßflüssigkeiten zu stellen sind.

Durch notwendige Vortrennungen, Einfluß von Störionen oder auch Inhomogenitäten des Probematerials können σ- und T-Werte größer als im Grundverfahren ausfallen.

Als *absolute systematische Fehler* wurden bei der Rücktitration vorzeitige Farbumschläge um:

Makro: 0,018 $\pm$ 0,006 ml 0,1 m Zn-Lösung
Halbmikro: 0,014 $\pm$ 0,003 ml 0,01 m Zn-Lösung
Mikro: 0,018 $\pm$ 0,007 ml 0,001 m Zn-Lösung

gefunden, die bei Formel (3) in einer V-Korrektur von 0,02 ml berücksichtigt sind.

Als *relative systematische Fehler* wurden relative Überbefunde von:

Makro: 0,05 ± 0,11 Rel-% bzw. $R = 1{,}0000$
Halbmikro: 0,51 ± 0,06 Rel-% bzw. $R = 0{,}9949$
Mikro: 0,76 ± 0,14 Rel-% bzw. $R = 0{,}9924$

ermittelt.

Die systematischen Fehler sind im wesentlichen durch die Reaktionsverhältnisse von Indicator- und ÄDTA-Komplexen bedingt.

Sofern man die Maßlösungen mit Al oder $AlCl_3$ aufeinander einstellt, werden die systematischen Fehler durch $\bar{f}$ in Formel (2) eliminiert. Dieses Verfahren ist bei hohen Genauigkeitsforderungen für Titrationen im Halbmikro- und Mikrobereich sehr viel zuverlässiger als die Berechnung nach Formel (3).

Die Bestimmungsgrenzen nach $c_N = \sqrt{2} \cdot T$ (99,9) liegen bei Verwendung einer 10 ml Bürette bei

$$c_N = 0{,}09 \text{ ml}$$

d. h. bei 0,24 mg Al (Makro)/0,024 mg Al (Halbmikro)/ 2,4 μg Al (Mikro).

Einfluß von Fremdionen

Alkalien und Erdalkalien sind mindestens bis zu einer Gesamtkonzentration von 0,1 m ohne Einfluß*, da die scheinbaren Stabilitäten stets mehr als 5 Zehnerpotenzen geringer als die des Al- und Zn-ÄDTA-Komplexes sind. Alle sonstigen Kationen müssen abwesend sein, da sie entweder mittitriert werden (Zn, Cd, Pb, Seltene Erden, Th) oder den Indicator blockieren (Hg, Ag, Pt-Metalle und andere mehr). Sofern man nicht Al abtrennt, können Pt-Metalle, Cu, Ag, Au, Hg, Cd, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Mo relativ leicht mit Thioacetamid und zusätzlich Mn, Fe, Cu, Ni, Tl, Zn auch mit Carbat in einer Sammelfällung entfernt werden. Bei der Carbatfällung wird im Acetatpuffer mit Pyrrolidinocarbat[3] gearbeitet.

Cl^-, SO_4^{2-}, ClO_4^-, CH_3COO^- sind bis zu Konzentrationen von 0,2 m ohne Einfluß. Bei NO_3 soll eine Konzentration von 0,1 m nicht überschritten werden.

F^-, PO_4^{3-}, org. Hydroxysäuren, Wolframat, Molybdat verursachen für (Al:Anion)-Molverhältnisse, die größer als 1:1 sind, zumindest schleppende Endpunkte und werden zweckmäßig durch Ionenaustausch oder Abrauchen mit Schwefelsäure von Al getrennt.

Oxydierende Substanzen zerstören den Indicator, doch können kleinere Mengen durch 100 mg Ascorbinsäure unschädlich gemacht werden.

* Ca hat insofern einen geringfügigen Einfluß, als die blaue Farbe vor dem Umschlag in Violettrot übergeht, doch wird die Schärfe des Umschlages nach Himbeerrot dadurch kaum beeinträchtigt.

Anwendungen

Bestimmungen ohne Vortrennung sind in Al-Salzen wie Nitrat, Chlorid, Acetat, Sulfat, Phosphat, Alaunen, aber auch in Alkali- und Erdalkali-Aluminaten möglich. In Gegenwart von Sr und Ba wird besser mit Zinkacetat zurücktitriert. So wurde z.B. in einem Ba-Aluminat der ungefähren Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\,BaO \cdot 5\,H_2O$ (20,443 Gew.-% Al) gefunden:

$$n = 4\text{: } \bar{H} = \quad 20{,}239 \text{ Gew.-\% Al}$$
$$s_{\bar{H}} = \pm\, 0{,}030 \text{ Gew.-\% Al} \,/\, V = \pm\, 0{,}15 \text{ Rel-\%}.$$

Bei einem mittleren Verbrauch von 8,7 ml $Na_2[H_2Y]$ konnte auf Grund der Bewertungsgrößen eine Varianz von

$$V = \pm\, 100\, \frac{0{,}02}{8{,}7} = \pm\, 0{,}23 \text{ Rel-\%}$$

erwartet werden. Da die gefundene Varianz sogar kleiner als die erwartete Varianz ausgefallen ist, sind Störungen sehr unwahrscheinlich.

Ähnlich genaue Ergebnisse wurden bei Analysen aller oben angeführten Al-Salze und Verbindungen festgestellt.

AlF_3 und Fluo-aluminate werden mit konz. Schwefelsäure abgeraucht. Bei Alumosilicaten geht ein Abrauchen mit Flußsäure voraus. Die in Salzsäure gelösten Rückstände sind mit der Genauigkeit des Grundverfahrens titrierbar.

Hinweise für die Abtrennung störender Kationen und Anionen wurden im vorhergehenden Abschnitt gegeben.

Zusammenfassung

Die von Wänninen u. Ringbom[7] vorgeschlagene Bestimmung des Aluminiums durch Rücktitration überschüssiger ÄDTA mit Zn-Maßlösung gegen Dithizon als Indicator wurde modifiziert. Es werden Arbeitsvorschriften und Bewertungsgrößen für die Titration von 5 μg bis 25 mg Al angeführt. Die beschriebene Arbeitsmethodik hat sich z.B. auch bei Titrationen von Zn, Cd, Pb, Ce und Th bewährt, bei denen auch Substitutionstitrationen mit Zn-ÄDTA durchführbar sind.

Literatur

[1] Gottschalk, G.: diese Z. **167**, 342 (1959). — [2] Gottschalk, G., u. P. Dehmel: diese Z. **159**, 81 (1957/58). — [3] Malissa, H., u. E. Schöffmann: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 187; vgl. diese Z. **150**, 280 (1956). — [4] Milner, G. W. C., u. J. L. Woodhead: Analyst **79**, 363 (1954); vgl. diese Z. **144**, 213 (1955). — [5] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, Enke-Verlag, Stuttgart 1956. — [6] Theis, M.: diese Z. **144**, 106 (1955). — [7] Wänninen, E., u. A. Ringbom: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 308 (1955); vgl. diese Z. **148**, 211 (1955/56).

Dr. G. Gottschalk, Osram GmbH. Studiengesellschaft, Berlin-Charlottenburg 1, Helmholtzstraße 2—9

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Pufferlösungen für die UV-Spektrophotometrie. M. T. Davies[1] weist darauf hin, daß der Ersatz des Barbitonzusatzes durch 2-Amino-2-hydroxymethylpropan-1,3-diol (A) die Verwendung der von H. T. S. Britton und R. A. Robinson[2] empfohlenen Pufferlösung auch bei spektrophotometrischen UV-Messungen erlaubt. Es wird für die Temperaturen von 25° C und 37° C eine Tabelle über die Zusammensetzung der Pufferlösungen für p_H-Werte von 2—12 angegeben. Bei einer Schichtdicke von 1 cm können die Pufferlösungen in Verbindung mit handelsüblichen Spektralphotometern bis zu 230 mμ herab verwendet werden. — *Zusammensetzung der Pufferlösungen.* Die Stammlösung enthält je Liter folgende Substanzen: Citronensäure 21,01 g, Kaliumdihydrogenphosphat 13,61 g, Natriumtetraborat 19,07 g, A 12,11 g, Kaliumchlorid 7,46 g. Es werden 50 ml dieser Lösung in einen 200 ml-Maßkolben gefüllt, die zum gewünschten p_H-Wert notwendigen Mengen 0,4 n Salzsäure und 0,4 n Natronlauge hinzugefügt und das Auffüllen mit kohlendioxydfreiem dest. Wasser vorgenommen.

[1] Analyst **84**, 248—251 (1959). Brit. Drug. Houses Ltd., London (England). — [2] J. chem. Soc. (London) **1931**, 458; vgl. diese Z. **98**, 43 (1934). D. Jentzsch

Gaschromatographie. H. Kelker[1] beschreibt die gute Verwendbarkeit von *β,β′-Oxydipropionitril und Hexaäthylenglykol-dimethyläther als stationäre Phasen in der Gaschromatographie.* Von 76 Substanzen werden die auf Benzol bezogenen relativen effektiven Retentionsvolumina bei 70° C Arbeitstemperatur mitgeteilt. — *Arbeitsbedingungen.* Das *β,β′*-Oxydipropionitril (American Cyanamid Comp., F_p —26,3° C, K_{p5} 155° C) war auf Sterchamol (geschlämmt, 0,25—0.35 mm ⌀) mit 30 Gew.-% aufgetragen. Die Säule bestand aus Kupfer und hatte eine Länge von 4 m, einen inneren ⌀ von 6 mm. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 9,1 l/Std bei 1 atü und 20° C. Der Gesamtdruck am Säuleneingang war 3,0 atü. Auch der Hexaäthylenglykol-Dimethyläther (Farbwerke Höchst AG, Werk Gendorf, F_p —9,2° C, $K_{p0.5}$ 158—160° C, Dampfdruck bei 100° C etwa 10^{-2} mm Hg) war in gleicher Weise auf Sterchamol aufgetragen. Bei gleicher Säulenlänge betrug hier der innere ⌀ 10 mm. Die Strömungsgeschwindigkeit stieg dadurch bei einem Gesamtdruck von 2,2 atü am Säuleneingang auf 18 l/Std bezogen auf 1 atü und 20° C.

[1] Angew. Chem. **71**, 218—220 (1959). Farbwerke Hoechst A.-G., Frankfurt/M. D. Jentzsch

Zur potentiometrischen Kontrolle der Auftrennung von Säuren an Ionenaustauscherkolonnen hat W. Czerwiński[1] eine Durchflußmeßzelle (Abb. 1) mit kleinem Innenvolumen entwickelt, die eine kontinuierliche p_H-Messung in nur 1 ml Flüssigkeitsvolumen ermöglicht. Die Zelle ist mit einer Chlorsilberelektrode *2* als Vergleichs- und mit einer Glaselektrode *3* (Füllung: Pufferlösung von p_H 6,8 mit einigen Tropfen 0,05 n Salzsäure; Widerstand 75—200 MΩ) als Indicatorelektrode versehen; die zu untersuchende Flüssigkeit strömt aus der Austauschersäule *1* durch die Meßzelle, und die dabei zwischen den Elektroden *2* und *3* entstehenden Potentialsänderungen werden in einem elektronischen p_H-Meter (hier als

Verstärker benutzt) *4* verstärkt und über einen Shuntwiderstand zum Schreiber geleitet. Als Füllung der Austauschersäulen (75×1 cm bzw. 135×0,8 cm) dienen die stark sauren Ionenaustauscher Dowex 50 bzw. Amberlite IR-120 (beide in H^+-Form) in der Korngröße 0,15—0,30 mm. Die Konstanz der Durchflußgeschwindigkeit der Waschflüssigkeit (reines Wasser) wird mittels einer Mariotteschen Flasche von größerem Volumen (etwa 5 l) gewährleistet; durch Verschiebungen dieser Flasche in senkrechter Richtung kann die Durchflußgeschwindigkeit auf den gewünschten Wert (gewöhnlich in den Grenzen von 1—2 ml/min) eingestellt werden. Die völlige Beseitigung von CO_2 und von Spurenmengen an Salzen aus dem Waschwasser erfolgt in einer kurzen Vorkolonne, die mit zwei voneinander abgetrennten Schichten von Ionenaustauschern (stark basischer Anionit und stark saurer Kationit) beschickt ist. Nachdem man den Zeiger am Schreiber beim Durchströmen von reinem Wasser auf Null eingestellt hat, wird das zu untersuchende Säuregemisch (Volumen etwa 2—10 ml) auf die Trennsäule aufgegeben, der Wasserzufluß erneut eingeschaltet und der Trennvorgang durch die kontinuierliche p_H-Messung des Eluats am Schreiber verfolgt. Gemäß den Angaben des Schreibers nimmt man am Ausgang der Meßzelle einzelne Fraktionen des zu analysierenden Eluats ab und ermittelt die in ihnen vorhandene Säuremenge durch Titration mittels NaOH-Maßlösung. — Auf diese Art ist es an der längeren Amberlite-Kolonne gelungen, *Gemische von Ameisensäure-Schwefelsäure* (H_2SO_4-Gehalt von 0,02—20%) und von *Essigsäure-Schwefelsäure* (H_2SO_4-Gehalt von 0,01—75%) zuverlässig scharf zu trennen und die Gehalte dieser Säuren in den abgenommenen Eluatfraktionen zu bestimmen; mit gutem Erfolg konnte in der beschriebenen Weise auch die Analyse von handelsüblicher Ameisensäure durchgeführt werden. Die Trennung von Citronensäure-Schwefelsäure konnte dagegen nicht erreicht werden. — Die beschriebene potentiometrische Verfolgung der Säurentrennung an mit Ioniten beschickten Trennsäulen ist sehr empfindlich. Die Mineralsäuren verursachen schon in Mengen von 10^{-5} g-Äquivalent in 5 ml Lösung einen deutlichen Ausschlag des Registrierapparats. Diese Empfindlichkeit kann durch Benutzung von Glaselektroden von niedrigerem Widerstand noch erhöht werden. Die beschriebenen Analysen dauern im Durchschnitt etwa 60—80 min und können leicht zu Routineverfahren für die betreffende Industrie ausgestaltet werden.

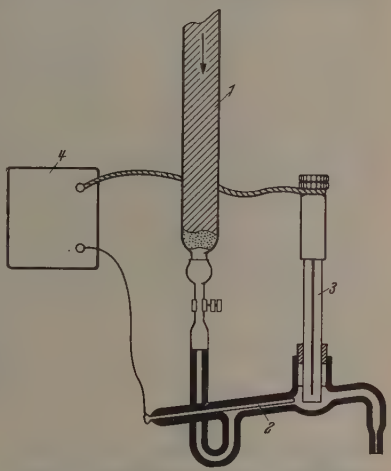


Abb. 1. Durchflußmeßzelle nach Czerwiński

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 475—482 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. phys. Chem., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Eine Apparatur für die Neutronen-Aktivierungsanalyse mit einer 50 mg-Radium-Beryllium-Neutronenquelle, die sich für die Messung von kurzlebigen, aktiv gewordenen Atomarten eignet (Halbwertszeiten bis zu 10 sec), beschreibt Y. Kusaka[1]. Wie die Abb. 2 zeigt, befindet sich die Untersuchungsprobe zwischen der Neutronenquelle und dem Geiger-Müller-Zählrohr. Nach Bestrahlungszeiten

von 1, 2 oder 5 min wird die Neutronenquelle in eine definierte Stellung bei *A* verschoben und es wird sofort durch Anlegen der Arbeitsspannung an das Zählrohr mit der Aktivitätsmessung der Probe begonnen. Der Verf. zeigt, daß die

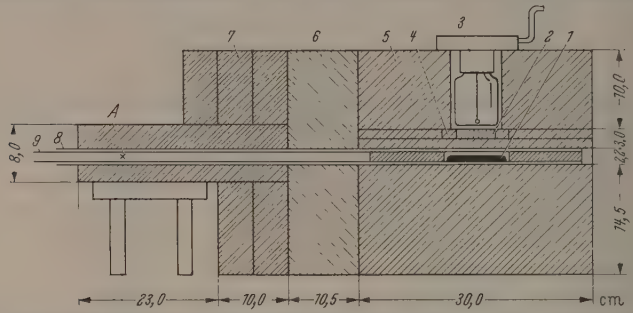


Abb. 2. Apparatur zur Neutronen-Aktivierungsanalyse nach KUSAKA. *1* Ra + Be-Neutronenquelle; *2* Probe; *3* G.-M.-Zählrohr; *4* Paraffin; *5* Paraffin; *6* Paraffin mit H_3BO_3 (500 g); *7* Blei; *8* Aluminium; *9* Polyäthylen

Genauigkeit z. B. einer *Silberbestimmung* in japanischen Münzen, die $\sim 72\%$ Silber enthalten, bei $\pm 3-5\%$ liegt.

[1] Jap. Analyst 8, 111—116 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Konan Univ. (Japan). KLAUS BRODERSEN

Über Chrom(II)-acetat als Reduktionsmittel in nichtwäßriger Lösung berichten J. MINCZEWSKI und S. KOŁYGA[1]. Es reduziert ebenso wie in wäßrigem Medium quantitativ UO_2^{2+} zu U^{4+} und kann auch zur Reduktion der Nitro-, Nitroso-, Azo-, Carbonyl- usw. -gruppen dienen. In Eisessig ist Chrom(II)-acetat nur schwer löslich (zu ungefähr 0,008 n Lösung), dagegen löst es sich in Dioxan leicht zu einer in N_2-Atmosphäre mehrere Tage beständigen Lösung. Ein in den ersten Stunden ausfallender Niederschlag stört nicht. — Zur Herstellung der Cr(II)-Acetatlösung in Stickstoffatmosphäre dient die in Abb. 3 wiedergegebene Apparatur. Im Kolben *A* bereitet man durch Reduktion von Kaliumdichromat mit Zink und Salzsäure Chrom(II)-chlorid, dessen Lösung mit Stickstoff in den Kolben *B* gedrückt wird, der eine gesätt. Natriumacetatlösung enthält. Den kristallinischen Niederschlag [Chrom(II)-acetat] filtriert man durch die Glasfritte *C* ab. Man läßt von oben etwas Wasser und dann Dioxan zulaufen und spült so Rückstand und den unteren Teil des Kolbens *B*. Hierauf fügt man mehr Dioxan zu, das das Chrom(II)-acetat auflöst. Mit der filtrierten Lösung füllt man, ebenfalls unter Stickstoff, eine automatische Bürette. Zur Bestimmung des Titers titriert man potentio-

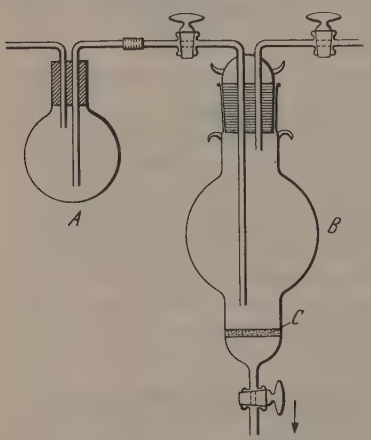


Abb. 3. Apparatur zur Herstellung von Cr(II)-Acetatlösung nach MINCZEWSKI und KOŁYGA

metrisch eine mit Schwefelsäure versetzte 0,005 n Kaliumdichromatlösung. *Uranylnitrat* kann in äthanolischer Lösung potentiometrisch titriert werden. Bei der Bestimmung von 10 mg Uran beträgt dabei der mittlere Fehler $\pm$ 0,6 mg. Man benutzt für die Titrationen eine glatte Platinelektrode, eine gesätt. Kalomelelektrode und ein p_H-Meter. Die Titrationen erfolgen in Stickstoffatmosphäre.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 463—466 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch. Akad. Wiss. Warschau (Polen). H. Freytag

Über den Einfluß sterisch hindernder Gruppen auf den Verteilungskoeffizienten bei Extraktionsverfahren berichten in einer kurzen Mitteilung H. Specker und E. Jackwerth[1]. Untersucht wurde die Extrahierbarkeit von Cadmiumjodid, Quecksilberjodid, Kobaltrhodanid, Uranylnitrat und Thoriumnitrat mit Cyclohexanon und Cyclohexanonderivaten, die in 2- oder 4-Stellung zur CO-Gruppe durch eine Alkylgruppe substituiert sind. Bei allen Elementen, ausgenommen Quecksilber, sinkt die Extrahierbarkeit bei einem Substituenten in Nachbarstellung zur CO-Gruppe, und zwar um so mehr, je größer der Substituent ist. Eine Substitution in 4-Stellung beeinflußt die Verteilung viel weniger. Verff. deuten diesen Effekt vorläufig als rein sterische Behinderung der Komplexbildung der extrahierten Kationen mit den Lösungsmittelmolekeln. Die Zunahme der Extrahierbarkeit, die bei gleicher Kohlenstoffzahl im Substituenten dann auftritt, wenn der Carbonyldoppelbindung eine Kohlenstoffdoppelbindung konjugiert ist, beruht wahrscheinlich auf einer elektromeren Beeinflussung der Donatorstärke des Carbonyl-Sauerstoffs. Inwieweit diese Aussage und die oben angeführte Begründung einer rein sterischen Behinderung berechtigt sind, wird man erst nach Untersuchung des Frequenzganges der C=O-Valenzschwingungsbande in reinen Lösungsmitteln und Extrakten entscheiden können.

[1] Naturwissenschaften **46**, 262 (1959). Inst. Spektrochem., Dortmund.
H. Specker

Die Bedingungen der analytisch verwendbaren Einfachextraktion sind Gegenstand einer Untersuchung von H. Buchowski[1]. Die Methode erlaubt in günstigen Fällen die Ermittlung der Zusammensetzung binärer Gemische. Die Genauigkeit einer solchen Analyse ist von der Differenz Δq der Extraktionsgrade (q) der Verbindungen abhängig. Der Extraktionsgrad ist durch die Beziehung $q = 1/(k' + 1)$ gegeben. k' bedeutet das Produkt aus dem Verteilungskoeffizienten k und dem Verhältnis der Volumina beider Phasen. Je größer Δq ist, desto größere Genauigkeit ist zu erzielen. Δq erscheint hauptsächlich von der Selektivität des benutzten Lösungsmittelsystems abhängig. Maß der Selektivität ist das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten der beiden zu bestimmenden Verbindungen $k'_A/k_B = \beta$. Ist dieser Wert konstant, so hängt Δq vom Produkt $k'_A \cdot k'_B$ ab und erreicht für $k'_A \cdot k'_B = 1$ den Maximalwert $(\sqrt{\beta'} - 1)/(\sqrt{\beta} + 1)$. Die Unabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Konzentration ist eine der Bedingungen für die Anwendbarkeit der Methode. Daher müssen Dissoziationen in der wäßrigen und Assoziationen in der organischen Phase unterdrückt werden. Zur Vermeidung von Fehlern durch Dissoziation muß eine Pufferlösung verwendet werden, deren Konzentration um ein Vielfaches die Konzentration der zu analysierenden Verbindungen überschreitet. In sehr verdünnten Lösungen geeigneter Lösungsmittel kann die Assoziation vernachlässigt werden; organische Lösungsmittel mit hohen Dielektrizitätskonstanten sind im allgemeinen geeigneter als solche mit niedrigeren.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 627—634 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Warschau u. Inst. phys. Chem. Akad. Wiss. Warschau (Polen).
H. Freytag

Quantitative Sedimentationsanalyse. W. Kromrey[1] beschreibt als weitere Anwendungsmöglichkeiten seiner Zentrifugiermethode[2] die *Bestimmung des Harnzuckers* und die *Galaktosebelastung (Leberfunktionsprobe) nach Ludwig*. In beiden Fällen wird das Volumen des mit Fehlingscher Lösung abgeschiedenen Cu_2O-Niederschlages in der Sedimentationspipette gemessen, die entsprechend geeicht werden muß.

[1] Röntgen- u. Lab.-Prax. **12**, L59—L61 (1959). —[2]Vgl. diese Z. **169**, 369 (1959).
A. Kurtenacker

ÄDTA-Titrationen. In einem Sammelreferat berichten A. J. Barnard jr., W. C. Broad und H. Flaschka[1] über die *Anwendung von ÄDTA (Äthylendiamintetraessigsäure) als mikroanalytisches Reagens*. An Hand von 196 Literaturzitaten werden Anwendungsmöglichkeiten als Maskierungsmittel in der gravimetrischen sowie photometrischen Mikroanalyse und in der Maßanalyse beschrieben. Ausführlich wird auch über ÄDTA als Titrant und als farbbildendes Reagens sowie über verschiedene andere analytische Verwendungsmöglichkeiten berichtet. Die Autoren teilen mit, daß die Gesamtzahl der Publikationen über ÄDTA in der analytischen Chemie seit 1947 über 1100 beträgt[2].

[1] Microchemic. J. **3**, 43—64 (1959). J. T. Baker Chem. Co. & Inst. Technol., Atlanta Georgia (USA). — [2] Siehe auch A. J. Barnard jr., W. C. Broad und H. Flaschka, Chemist-Analyst **45**, 86, 111 (1956); **46**, 18, 46, 76 106 (1957); **47**, 22, 52, 78, 109 (1958); vgl. diese Z. **160**, 143 (1958); **164**, 427 (1958); **169**, 39 (1959).
H. Zimmer

Fehlerkontrolle von Serienanalysen. Bei der Kontrolle von Serienanalysen unterscheidet K. Doerffel[1] 3 Arten systematischer Fehler. Erstens können alle Meßwerte um einen bestimmten Betrag zu hoch oder zu niedrig liegen (Nichtberücksichtigung eines Blindwertes); diese Fehlerart wird auch als konstanter Fehler bezeichnet. Die früher als „veränderlicher Fehler" zusammengefaßte Fehlerart wird vom Verf. in 2 Fehlerarten aufgeteilt: Die Meßwerte sind entweder in Abhängigkeit von der eigenen Meßgröße (z. B. falscher Titer der Meßlösung) oder von einem fremden Parameter verfälscht (z. B. Adsorptionserscheinungen, Einfluß dritter Partner bei spektrochemischen Analysen). Zum Nachweis eines konstanten Fehlers geht man davon aus, daß zwischen Meßwert und Einwaage Proportionalität bestehen muß. Aus einer einfachen Doppelbestimmung läßt sich der Fehler leicht bestimmen. Zum Nachweis eines systematischen Fehlers der eigenen Titerlösung müssen die Einwaagen zur Doppelbestimmung gleich groß sein; der einen Analyse setzt man eine genau bekannte Menge des zu bestimmenden Elementes hinzu. Den Fehlernachweis eines fremden Parameters führt man in gleicher Weise; nur gibt man dann das Störelement in bekannter Menge hinzu. Zur Sicherstellung eines wirklich systematisch und keines zufälligen Fehlers[2] berechnet man aus den Standardabweichungen, Mittelwerten der Abweichungen und Anzahl der Messungen in bekannter Weise die Quotienten t_x der verschiedenen Fehlerarten und vergleicht sie mit der wahrscheinlichkeitstheoretisch abgeleiteten Prüfgröße t^2. Diese Rechnungen sind am Beispiel der *photometrischen Kupferbestimmung*, der *Silbertitration nach* Volhard und der *flammenphotometrischen Calciumbestimmung* durchgeführt. Man hat auf diese einfache Weise die Möglichkeit, die Arbeitsweise eines Laboratoriums unter laufender Kontrolle zu halten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 403—406 (1958). Techn. Hochschule Leuna-Merseburg. — [2] Kaiser, H., u. H. Specker: Diese Z. **149**, 46 (1956).
H. Specker

Wasserbestimmung nach Karl Fischer. Z. ŁADA und K. MALINOWSKA[1] haben die Verwendbarkeit des Reagenses von J. C. VAN DER MEULEN[2] bei der *Wasserbestimmung in Alkoholen, Benzol, Toluol, Chloroform, Polyoxymethylen* überprüft. Nach dem Vorschlag von VAN DER MEULEN wird das Pyridin im Fischer-Reagens durch wasserfreies Natriumacetat ersetzt. Man entwässert das Salz durch zuerst schwaches Erhitzen, wobei es schmilzt und die Hauptmenge des Kristallwassers abgibt. Wenn das Acetat erneut festgeworden ist, steigert man die Temperatur bis zum Wiederschmelzen. Einige Minuten erhitzt man nun stark, aber vorsichtig, um das Salz nicht zu zersetzen und zu verkohlen. Die noch heiße Schmelze zerkleinert man in der Porzellanreibschale und bewahrt über Phosphorpentoxyd im Exsiccator auf. Zur Herstellung des Reagenses löst man 25 g Natriumjodid, 85 g wasserfreies Natriumacetat und 63,5 g Jod in 600 ml wasserfreien Methanol. Diese Lösung versetzt man mit 23,7 g Schwefeldioxyd in 90 ml Methanol und ergänzt mit Methanol zu 1 l. Die Entwässerung von Methanol, Schwefeldioxyd und Jod erfolgt in bekannter Weise. Das Natriumjodid wird bei 120° C getrocknet und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Man titriert aus einer in 0,02 ml unterteilten 6 ml-Bürette und beobachtet den Titrationsendpunkt entweder visuell oder elektrometrisch (Dead stop). Als Lösungsmittel für die zu untersuchende Probe benutzt man ebenfalls wasserfreies Methanol. Der Vergleich von Analysenergebnissen bei ein- und mehrwertigen Alkoholen, Benzol, Toluol und Chloroform, die mit dem Reagens nach VAN DER MEULEN und dem nach KARL FISCHER in der Modifikation von W. SEAMAN, W. H. MCCOMAS und G. A. ALLEN[3] gewonnen worden sind, beweist die Verwendbarkeit des neuen Reagenses, das den Vorteil der Geruchlosigkeit und geringeren Toxicität besitzt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 663—665 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Allg. Chem., Warschau (Polen). — [2] VAN DER MEULEN, J. C.: E. P. **728**, 947 (1955); Chem. Abstr. **49**, 13028 (1955). — [3] Analyt. Chemistry **21**, 510 (1949); vgl. diese Z. **131**, 363 (1950). H. FREYTAG

Zur Bestimmung geringer Wassermengen in stark basischen Aminen, z. B. in 1,2-Propandiamin, haben A. S. MEYER jr. und C. M. BOYD[1] die *Karl-Fischer-Titration* verwendet und den Jodverbrauch *coulometrisch* bestimmt. In einer durch einen größeren Schwefeldioxyd- und Pyridingehalt etwas modifizierten Karl-Fischer-Lösung erreicht die Stromausbeute annähernd 100%, wenn mindestens mit 200 Milliamp. elektrolysiert wird, da bei Jodentwicklung mit geringerer Geschwindigkeit ein Jodmehrverbrauch infolge Durchlässigkeit des Diaphragmas zum Kathodenraum ins Gewicht fällt. Bei Titration starker Amine macht sich bei Eisessigzusatz zur Abstumpfung der Basizität eine Esterbildung bemerkbar, die das Resultat fälscht. Die Meßanordnung wird daher mit Hilfsgeneratorelektroden ausgestattet, die, mit einem entsprechend eingestellten Stromfluß arbeitend, diesen Fehler und den durch Diffusion über das Diaphragma eliminieren lassen und damit den Endpunkt stets konstant halten. Da die Veresterungsgeschwindigkeit mit dem Gehalt an verbrauchter Karl-Fischer-Lösung wächst, wird das Amin besser mit Salicylsäure in Äthylenglykollösung (150 g/l) neutralisiert. Dann werden auch nur Stromstärken von 5 Milliamp. zur Konstanthaltung des Äquivalenzpunkts benötigt. Der Äquivalenzpunkt wird an den mit 1 μA versorgten Platin-Indicatorelektroden abgelesen (Spannungssprung etwa 200 mV). Am besten wird vor Zugabe der zu analysierenden Lösung etwas Propandiamin zugefügt, einige Stunden stehengelassen und vortitriert. Die Analysierzelle, sowie alle Vor- und Nachteile der Methode sind eingehend beschrieben, ebenso die erzielbaren Genauigkeiten in einer Reihe organischer, auch nichtbasischer Lösungsmittel. In 1 ml Propandiamin lassen sich noch 50 μg/ml, in anderen Verbindungen noch 5 μg/ml bestimmen.

Der Absolutfehler liegt bei 2 μg. Bei Gehalten über 1 mg/ml liegt der Fehler noch unter 2%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 215—219 (1959). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
K. Cruse

M. T. Kelley, R. W. Stelzner, W. R. Laing und D. J. Fisher[1] beschreiben das *Gerät*, mit dem A. S. Meyer jr. und C. M. Boyd[2] die *coulometrische Wasserbestimmung nach der Karl-Fischer-Methode* vorgenommen haben. Das Gerät enthält einen Leeds-Northrup-p_H-Indicator, der mit einer Schaltvorrichtung versehen ist, mit der die Jodentwicklung bei Erreichen des Äquivalenzpunktes abgeschaltet wird, so daß die Titration automatisch ausgeführt werden kann. Die Stromquelle für die Joderzeugung ist eine Batterie, der eine auf 1% konstante Stromstärke von 50—300 Milliamp. entnommen werden kann. Die Stromstärke selbst wird am Spannungsabfall über 1 Ohm gemessen. Das Gerät liefert auch den Kompensationsstrom von 3—4 Milliamp. zur Eliminierung des Einflusses von Nebenreaktionen. — Auf eine sehr ausführliche Beschreibung durch D. J. Fisher[3] ist hingewiesen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 220—221 (1959). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 215 (1959); vgl. das vorstehende Referat. — [3] Oak Ridge Nat. Lab. Master Analyt. Manual, Method Nos. 1/003023 und 9/003023 (10-24-56), TID-7015 (Section 1), Office of Techn. Service, U.S. Dep. of Commerce, Washington.
K. Cruse

Über die Bestimmung der Alkoholtension von Äthanol-Wasser-Perchlorsäure-Lösungen und Viscositätsmessungen im gleichen System berichten E. Schulek, J. Trompler und E. Pungor[1] im Rahmen einer Publikationsreihe „Neue Wege in der Gasanalyse". Der Alkoholdampf wird durch die bekannte Reaktion mit eingestellter Dichromatlösung bestimmt. Die Abweichung der bereits früher beschriebenen Dampftension des Alkohols im Zweikomponentensystem Alkohol-Wasser[2] vom Raoultschen Gesetz ergibt sich auch qualitativ für das untersuchte Dreikomponenten-System; die quantitative geringere Alkoholtension über dem ternären System entspricht den Erwartungen. Die Viscositätsänderungen zeigen dagegen im Vergleich zu dem System Alkohol/Wasser auf Zusatz von Perchlorsäure kein einheitliches Bild.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 18—21. L.-Eötvös-Univ., Budapest (Ungarn). — [2] Schulek, E., E. Pungor u. J. Trompler: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 85; vgl. diese Z. **158**, 362 (1957).
H. Specker

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Konzentration von Ammoniumsulfatlösungen, die zur Trennung von Eiweißstoffen verwandt werden, beschreiben J. R. Whitaker und R. Hughes[1]. Die üblichen Methoden sind für Routinebestimmungen zu zeitraubend, so daß ein refraktometrisches Verfahren ausgearbeitet wurde. Beim Zusatz von Ammoniumsulfat zu Wasser steigt der Brechungsindex an. Die Zunahme ist jedoch nicht direkt proportional der Konzentration, sondern hängt auch noch von der Dichte der Lösung ab. Es wurde daher eine Gleichung abgeleitet, die die Zunahme des Refraktionsindexes als Funktion der Konzentration beschreibt. Der Einfluß der Temperatur ist weniger von Bedeutung, da eine Vergleichsmessung gegen Wasser vorgenommen wird, dessen Temperatur gleich der Temperatur der Ammoniumsulfatlösung sein muß. Eiweißstoffe sind in den üblichen Konzentrationen ohne Einfluß auf das Ergebnis. Im Bereich von 0,50—4,06 m $(NH_4)_2SO_4$ beträgt der Fehler $\pm 1\%$, wobei in höheren Konzentrationsbereichen die Genauigkeit steigt.

[1] Nature (London) **183**, 603—604 (1959). Univ. Davis, Calif., und State Coll., Corvallis, Or. (USA).
H. Zimmer

Über die Anwendung von Kupfer(II)-oxyd als Urtitersubstanz in der Jodometrie berichten H. Basińska und T. Bobińska[1] im Zusammenhang mit einem entsprechenden Vorschlag von L. Rosenthaler[2]. Die durchgeführten Versuche zeigen, daß CuO in Pulverform oder nach seinem Auflösen in H_2SO_4 sehr befriedigende und gut reproduzierbare Resultate (im Vergleich mit der Methode der direkten Jodwägung) gibt. Die Fehler liegen weit unter $\pm 0{,}1\%$. Die aus dem CuO durch Auflösung hergestellten $CuSO_4$-Maßlösungen sind sehr beständig. — Zur Herstellung von CuO wird $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ gut gepulvert, in einem Trockenschrank bei 20—80° C getrocknet und dann erst bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Das Kupferoxyd ist weder flüchtig noch hygroskopisch und ändert auch bei mehrmonatiger Aufbewahrung in gewöhnlicher Flasche sein Gewicht und seine Eigenschaften nicht. Zur Titerstellung löst man etwa 0,2 g CuO in einem Titrierkolben in 10 ml 2 n Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ml und gibt etwa 1,5 g KJ dazu. Das freigewordene Jod wird mit der zu bestimmenden $Na_2S_2O_3$-Maßlösung titriert. Bequemer ist die Arbeit mit $CuSO_4$-Maßlösungen, die durch Auflösen von 7,9540 g CuO in 100 ml 2 n Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Auffüllen mit Wasser auf 1 l gewonnen werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 240—244 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Toruń (Polen). — [2] Pharm. Acta Helv. **28**, 308 (1953); vgl. diese Z. **143**, 123 (1954). M. Hřivnáč

Bariumthiosulfat-monohydrat als Urtitersubstanz in der Jodometrie. H. Basińska und K. Banasiak[1] bestätigen, daß das unter anderem von W. M. MacNevin und O. H. Kriege[2] vorgeschlagene $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ sehr gut als jodometrischer Standard angewendet werden kann. Das Salz ist beim Aufbewahren in einem gewöhnlichen Pulverglas lange Zeit beständig, es nimmt kein Wasser auf und spaltet auch das Kristallwasser nicht ab. Die Maßlösungen sind ebenfalls beständig. Der Titer einer 0,01 n BaS_2O_3-Lösung nahm z. B. in 3 Monaten um $1{,}6\%$ ab, während eine 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung in der gleichen Zeit um $4{,}9\%$ an Wirkungswert verlor. Die ziemlich kleine Löslichkeit von Bariumthiosulfat in Wasser stört nicht, weil das Salz während der Titration mit Jodlösung glatt in Lösung geht. Die Zugabe von Stärkelösung als Indicator hat nur bei der Arbeit mit sehr verdünnten BaS_2O_3-Maßlösungen Bedeutung; in konzentrierteren Lösungen wird das Titrationsende an dem Auftreten der gelben Färbung in der ursprünglich farblosen BaS_2O_3-Lösung deutlich erkannt. Die Titerbestimmungen von Jod-Maßlösungen mit $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ weisen im Vergleich zu den mit $Na_2S_2O_3$-Lösung gewonnenen Werten nur sehr kleine Differenzen (bis zu $\pm 0{,}1\%$ relativ) auf.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 315—321 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Toruń (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 767 (1953); vgl. diese Z. **146**, 452 (1955). M. Hřivnáč

Über die Eigenschaften der Perchlorsäure und ihre Handhabung im Laboratorium veröffentlicht das *Analytical Methods Committee*[1] einen ausführlichen Bericht, der mithelfen soll, Unglücksfälle bei Anwendung der Säure zu verhüten. Der Bericht umfaßt 3 Abschnitte, nämlich 1. Eigenschaften und Anwendungen der Perchlorsäure, 2. Lagern und Handhabung der Säure, 3. Abzüge für die Dämpfe.

[1] Analyst **84**, 214—216 (1959). A. Kurtenacker

Die Darstellung und Reinigung von Dimethyloxalat, das zur Oxalatfällung verschiedener Kationen aus homogener Lösung dient, beschreiben J. Block, J. W. Pritchett und L. Gordon[1]. Kommerzielle Produkte enthalten vielfach größere Mengen an freier Oxalsäure, so daß eine Fällung aus homogener Lösung nicht gegeben ist. — *Darstellung des Dimethyloxalates.* Reines Oxalsäuredihydrat wird

3 Std und nach Entfernen der Kruste eine weitere Stunde auf 100° C erhitzt. 40 g des so entwässerten Produktes werden in 100 ml Methanol gelöst und die Lösung mindestens 3 Tage stehengelassen. Dann wird auf 0° C abgekühlt und das auskristallisierte Dimethyloxalat abgetrennt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man ein Produkt, daß nach potentiometrischer Titration nur noch 0,7% freie Oxalsäure enthält.

[1] Chemist-Analyst **48**, 3—4 (1959). Case Inst. of Techn., Cleveland, Ohio (USA).
H. Zimmer

Über Anwendungsmöglichkeiten von organischen Derivaten der schwefligen, selenigen und tellurigen Säure in der analytischen Chemie haben I. P. Alimarin und W. S. Sotnikow[1] Untersuchungen angestellt, die zeigen, daß eine ganze Reihe Verbindungen von diesem Typ sowie auch Verbindungen, in denen die SO_2H-, SeO_2H- und TeO_2H-Gruppen über eine $-CH_2$-Brücke an den Alkyl- oder Arylrest gebunden sind, die Fähigkeit zum selektiven Ausfällen von einigen Kationen besitzen (vor allem der vierwertigen Metalle Ti, Zr, Th, Ce, Hf, Sn, sowie von Pb, Nb, Ta, Bi, Fe^{III} und Ag, in einigen Fällen auch von Cu und Co). Die untersuchten organischen Verbindungen sind: $R \cdot SeO_2NH_4$ mit $R = C_2H_5$, C_4H_9, C_6H_5, $C_{10}H_7$, $O_2NC_6H_4$, $H_3CC_6H_4$, $C_6H_5CH_2$ sowie die Verbindung $C_6H_5TeO_2NH_4$. — Die gebildeten Niederschläge sind entgegen der Annahme von F. Feigl[2] wahre Salze der organischen Säuren. Die Fällungsreaktionen verlaufen meist im neutralen oder schwach sauren Medium (Zr fällt auch aus 2 n salpetersaurer Lösung); die Salze sind in Wasser sehr wenig löslich (10^{-8} bis 10^{-7} Mole/l), in organischen Lösungsmitteln (Äthyläther, Chloroform) unlöslich; sie lösen sich gut in Mineralsäuren. Die Selektivität der Ausfällung kann durch Wahl eines geeigneten p_H-Wertes und durch Zugabe von komplexbildenden Maskierungsmitteln erhöht werden. — Als Beispiel der zahlreichen neuen gravimetrischen oder physikalisch-chemischen Bestimmungsmöglichkeiten ist die *Bestimmung von Wismut* beschrieben. Man fällt mittels Benzolseleninsäure, löst den gebildeten Niederschlag nach der Abtrennung in einer Mineralsäure und ermittelt die freigewordene Benzolseleninsäure jodometrisch. Die Bestimmung kann auch potentiometrisch oder amperometrisch vorgenommen werden. Benzolseleninsäure sowie das Ammoniumsalz der Naphthalinseleninsäure sind auch mit Erfolg zur *Bestimmung von Zirkonium in Eudialith* und von *Titan in Titanomagnetit* angewendet worden. *Thorium in Monazit* kann mit *Benzolsulfinat* bestimmt werden. — Die Empfindlichkeit der besprochenen Fällungsreagentien ist groß (besonders im Vergleich mit der anorganischen Seleninsäure[3,4]) und wächst in der Reihe anorganische < Alkyl- < Benzol- < Naphthalinseleninsäure an (10,1—1,5 μg Fe^{III}/ml); die Genauigkeit der Bestimmungen liegt im Bereich der anderen Methoden zur Ermittlung der verschiedenen Kationen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 222—228 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Moskau (UdSSR). — [2] Feigl, F.: Österr. Chem. Ztg. **24**, 535. — [3] Classen, A.: Diese Z. **117**, 252 (1939). — [4] Berg, R., u. M. Teitelbaum: Z. anorg. Chem. **189**, 101 (1901).
M. Hřivnáč

Die Verwendung von o-Dithiolen in der Analyse[1] behandeln R. E. D. Clark und Ch. E. Tamale-Ssali[2] in einer weiteren Arbeit. Der *Zinkkomplex des Toluol-3,4-dithiols* ist ein selektives Reagens für eine Reihe thiophiler Kationen. Die Verff. empfehlen diese Verbindung für Felduntersuchungen zur Identifizierung von Erzen und Mineralien. Es werden einfache Standardvorschriften mitgeteilt, die im einzelnen den Nachweis folgender Elemente im grob zerkleinerten Material innerhalb 1—3 min gestatten: Ag, As, Au, Bi, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Pt, freien Schwefel, Sb, Se, Sn, Te, V, W und Zn. Das Zinkdithiol wird in fester Form

zugegeben. Auftretende Störungen lassen sich ohne Mühe beseitigen. Die ganze Ausrüstung besteht im wesentlichen aus Reagensgläsern, einer Heizquelle und einigen weiteren gebräuchlichen Reagentien. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Analyst **83**, 396 (1958); vgl. diese Z. **167**, 202 (1959). — [2] Analyst **84**, 16—23 (1959). Techn. Coll. and School of Art, Cambridge (England) und Geol. Survey of Uganda, Entebbe (Uganda). E. BANKMANN

Über die Änderungen der Lichtabsorption in Lösungen von symmetrischem Trinitrobenzol unter dem Einfluß von *Hydroxyl-*, *Sulfit-*, *Sulfid-* und *Cyanidionen* berichten F. ČŮTA, E. BERANEK und J. PÍSECKÝ[1] auf Grund früherer, bereits veröffentlichter Untersuchungen. In wäßrigen $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen von sym.-Trinitrobenzol tritt bei NaOH-Gehalten oberhalb 0,01 Mol/l eine neue Absorptionsbande bei etwa 440 mμ auf, deren Höhe zunächst mit wachsender Hydroxylkonzentration ansteigt. Steigt die NaOH-Konzentration über 0,5 Mol/l, so nimmt die Intensität der Bande wieder ab; in 9 n NaOH ist sie verschwunden. Die Verff. führen dieses Verhalten auf die stufenweise Neutralisation des sym.-Trinitrobenzols zurück. Bei den beiden ersten Stufen entstehen resonanzfähige Anionenstrukturen, die als Ursache der intensiven Färbung angesehen werden. Mit der dritten Neutralisationsstufe werden sämtliche Resonanzmöglichkeiten aufgehoben, das resultierende Anion ist farblos. Für die erste Dissoziationskonstante geben die Verff. den Wert $k_1 = (1{,}2 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-14}$ an. Die Farbreaktion zwischen sym.-Trinitrobenzol und Sulfitionen, die bei p_H-Werten oberhalb 6 einsetzt und bei p_H-Werten oberhalb 9 allmählich von der konkurrierenden Reaktion mit Hydroxylionen überdeckt wird, ist auf die Bildung einer Verbindung von Trinitrobenzol und Sulfitionen (Molverhältnis 1:1) zurückzuführen. Diese Verbindung zeigt eine charakteristische Absorptionsbande bei 462 –470 mμ, die bei p_H 8—9 ihre maximale Intensität erreicht. Für die Konstante der Zerfallreaktion

$$[TNB \cdot SO_3]^{--} \rightleftharpoons TNB + SO_3^{--}$$

(TNB = Trinitrobenzol) wird der bei p_H 8 gemessene Wert $K = (1{,}8 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-3}$ angegeben. — Mit Sulfidionen liefert Trinitrobenzol intermediär eine rote Färbung, die derjenigen des Sulfit-Adduktes sehr ähnlich ist ($\lambda_{max} = 461$ mμ); sie geht jedoch rasch in die gelbe Farbe des durch Reduktion von Trinitrobenzol mit Sulfid entstehenden Aminophenols über. Eine sehr unbeständige, ebenfalls rot-orangefarbige Verbindung ($\lambda_{max} = 440$ mμ) entsteht bei der Reaktion von Trinitrobenzol mit Cyanidionen in Lösungen vom p_H 8—9 (nach MEISENHEIMER entsteht hier die Dinitrocyanchinolnitrolsäure). — Die beschriebenen Reaktionen können zum *empfindlichen Nachweis von Sulfit-, Sulfid- und Cyanidionen* benutzt werden. Die Verff. geben für die einzelnen Nachweise folgende Grenzverdünnungen an: $SO_3^{2-} = 1:400000$ (p_H 9); $S^{2-} = 1:300000$ (p_H 8); $CN^- = 1:400000$ (p_H 9). Die resultierenden Färbungen sind auch zu *colorimetrischen Bestimmungen* geeignet. Sie folgen jedoch nicht dem Beerschen Gesetz.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 281—289 (1958). Techn. Hochschule Chemie, Prag (ČSR). H. HARTKAMP

Einen neuen Indicator für acidimetrische Titrationen beschreiben M. R. VERMA und R. DASS[1]. Aus der Ratanjetwurzel (Onosma echioides) erhält man durch Ätherextraktion einen braunen Extrakt, dessen alkoholische Lösung im p_H-Bereich von 7,5—8,8 einen Umschlag von Rosarot nach Blauviolett zeigt. Bei der Titration mit 0,01 n und 0,1 n Salz-, Schwefel- und Essigsäure wurden brauchbare Ergebnisse erhalten, deren Fehler nicht größer als bei der Anwendung von Phenolphthalein ist. Bei Zusatz von Äthanol oder Aceton zur zu titrierenden Lösung,

erhält man einen schärferen Endpunkt. Bei der Titration von alkoholischer Kalilauge erhält man einen Umschlag von Grün nach Rot. Die Haltbarkeit der alkoholischen Indicatorlösung beträgt mindestens 2 Wochen. Weitere Mitteilungen über die Konstitution und Anwendung des Indicators sind in Aussicht gestellt.

[1] Chemist-Analyst **48**, 12—13 (1959). Nat. Physical Lab., New Delhi (Indien). H. Zimmer

Säure-Base-Indicatoren. Auf Grund der bei verschiedenen p_H-Werten aufgenommenen Spektren von 30 Säure-Base-Indicatoren unterscheiden S. Musha und K. Sugimoto[1] 3 verschiedene Typen: 1. Das Absorptionsmaximum und -minimum vertauschen bei den extremen p_H-Werten des Umwandlungsintervalls ihre Lage (Azolithmin, Bromkresolgrün, Bromkresolpurpur, Bromphenolblau, Bromthymolblau, Chlorphenolrot, o-Kresolrot, Lacmoid, Methylrot, Nilblau, Phenolrot, Tetrabromphenolblau, Thymolblau). 2. Die Lage des Absorptionsmaximums ändert sich mit dem p_H-Wert (Kongorot, Dimethylgelb, Methylorange, Neutralrot, Tropaeolin 00, Tropaeolin 000). 3. Die Absorptionsstärke ändert sich mit dem p_H-Wert, jedoch nicht die Lage des Maximums (Bromkresolblau, o-Kresolphthalein, Kristallviolett, γ-Dinitrophenol, Nitrothymolgelb, Phenolphthalein, Thymolphthalein). Es werden theoretische Betrachtungen über den isosbestischen Punkt und die Lage des Absorptionsmaximums in den Absorptionskurven angestellt.

[1] Jap. Analyst **8**, 81—88 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Osaka (Japan). G. Denk

Über die Anwendung von Magdalarot als Fluorescenzindicator bei Fällungstitrationen berichtet J. Bognár[1]. Magdalarot ist als Säure-Base-Indicator in neutraler und alkalischer Lösung rot, in saurer farblos. Die rote, alkalische Form zeigt im filtrierten ultravioletten Licht eine leuchtend gelbe Fluorescenz, welche auf Säurezugabe erlischt. Das Umschlagsintervall liegt bei Tageslicht, wie auch im ultravioletten Licht bei p_H 2,0—3,6. Die durch Protonenwirkung erlittene Deformation der Elektronenhülle beeinflußt sowohl die chromophore, als auch die fluorophore Gruppe des Farbstoffes. Bei der Bestimmung von Halogen- oder Rhodanionen mit Silbernitrat-Maßlösung erlischt die Fluorescenz scharf und reversibel im Äquivalenzpunkt. Die Titration von Halogenen ist rasch auszuführen. Bei der *Bestimmung von Silberionen* mit Halogenidionen ist die den suspendierten Niederschlag enthaltende Lösung zunächst violett gefärbt, im Äquivalenzpunkt tritt Fluorescenz auf, doch ist das Titrationsende ohne Anwendung eines Schutzkolloides unscharf. Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid können mit Silbernitrat mit der gleichen Genauigkeit wie mit den üblichen Indicatoren bestimmt werden. Auch Hexacyanoferrat(II) ist mit befriedigender Genauigkeit zu erfassen. Zu Titrationen, bei denen Niederschläge von Blei- bzw. Silber-chromat, -wolframat, -molybdat oder -cyanid entstehen, ist der Indicator unbrauchbar.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 123—126 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Techn. Univ. Miskolc (Ungarn). J. Plank

Chemilumineszenzindicatoren sind nach L. Erdey[1] zur Indizierung des Titrationsendpunktes für Neutralisations- und Redoxsysteme geeignet. Mit dem bekannten *Luminol* (3-Aminophthalsäurehydrazid) können im alkalischen Medium Redoxtitrationen wie z. B. eine selektive Titration von Hypohalogeniten in Gegenwart von Halogeniten und Halogenaten durchgeführt werden[2]. Auch das *Siloxen* ist als Redox-Luminescenzindicator für Permanganat- oder Cer(IV)-Titrationen anwendbar. Als Säure-Base-Indicatoren eignen sich *Lophin* (2,4,5-Triphenylimidazol)[3] sowie *Lucigenin* (Dimethyldiacridiliumnitrat)[4]. Für die Praxis sind Analysen-

beispiele für gefärbte Produkte — *Obstsäfte, Rotwein, Syrup, gefärbte Bonbons, Melasse* — angegeben. Die Eigenfärbung stört die Lumineszenz nicht. Die Arbeit enthält weiterhin eine sehr ausführliche Betrachtung über den Reaktionsmechanismus des Lumineszenzvorganges für die einzelnen Indicatoren.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 269—280 (1958). Techn. Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Erdey, L., u. I. Buzás: Acta chim. Acad. Sci. hung. **6**, 77, 93, 115, 123 (1955); vgl. diese Z. **149**, 131, 132, 133 (1956). — [3] Erdey, L., u. I. Buzás: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 322 (1956); vgl. diese Z. **156**, 356 (1957). — [4] Erdey, L.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 81 (1953); vgl. diese Z. **142**, 284 (1954).

H. Specker

Über die Verwendung von Diacridinderivaten als Chemilumineszenzindicatoren berichten E. Michalski und M. Turowska[1]. Es sind die *N,N'-Dipropyl-, NN'-Ditolyl-, N,N'-Diphenyl- und N,N'-Diallyldiacridindinitrate* dargestellt worden, die Analoge des Lumineszenzindicators Lucigenin sind. Die dargestellten Verbindungen eignen sich als Indicatoren für die Titration starker Säuren mit starken Basen und umgekehrt. Die Titrationsfehler können durch Zusatz aliphatischer Alkohole vermindert werden. Diese verschieben den Endpunkt ins schwach saure Medium und erhöhen katalytisch die Lichtausbeute. Die Titrationsfehler liegen dann im Vergleich mit Bromthymolblau unter 0,12% und im Vergleich mit Phenolphthalein bei 0,05%. Der Umschlag ist reversibel. Kohlendioxyd in der Lösung stört. Die Umschlagsintervalle für die einzelnen Verbindungen in Gegenwart verschiedener Alkohole werden ermittelt und sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Außerdem werden einige reaktionschemische Betrachtungen angestellt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 599—607 (1958) [Polnisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Łódź (Polen).

H. Zimmer

Metallindicator. A. A. Abd El Raheem und M. M. Dokhana[1] berichten über Anwendung von *Metomega Chrome Cyanin BLL* als Metallindicator für Titrationen mit ÄDTA. Der Indicator, der bereits von R. Belcher, R. A. Close und T. S. West[2] als Solochromate Fast Blue B beschrieben wurde, ergibt mit Al (0,22), Ba, Ca (0,20), Cd (0,56), Co (0,12), Cu (0,13), Fe^{3+} (0,17), Pb (2,07), Mn (0,33), Hg (1,40), Ni (0,18), Sr, Th (0,71), U (0,71), Zn (0,13) und Zr (1,37) rosa bis rote Komplexe. (In Klammern die Nachweisgrenze in Mikrogramm im Tüpfeltest.) Ein scharfer und kontrastreicher Umschlag wird nur mit *Zink-, Cadmium-, Mangan(II)-* und *Bleiionen* erhalten. Die Färbung ist sehr stark vom p_H-Wert der Lösung abhängig, so daß mit einer Pufferlösung aus 522 ml 0,1 m Na-Diäthylbarbiturat + 478 ml 0,1 n Salzsäure gearbeitet werden muß. Der p_H-Wert beträgt 6,8. Zur Bestimmung der einzelnen Ionen wird die zu untersuchende Lösung mit 5 ml Pufferlösung sowie einigen Milligrammen eines Gemisches von 0,1 g Indicator + 10 g NaCl versetzt. Mit 0,01 m ÄDTA-Lösung wird bis zum Umschlag von Rot nach Blau titriert. Bei der Untersuchung von Mangan(II)-Lösungen werden einige Kristalle Ascorbinsäure zugesetzt. Beleganalysen zeigen die Genauigkeit des Verfahrens.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 133—136 (1959). Ministry Public Health Labs., Kairo (Ägypten). — [2] Chemist-Analyst **46**, 86 (1957); vgl. diese Z. **164**, 427 (1958).

H. Zimmer

Ein Calorimeter zur Messung der Wärmetönung langsam verlaufender Reaktionen beschreibt W. Olpiński[1]. Das Calorimeter dient zur Messung der Reaktionswärme beim Umsatz von Gasen mit festen Stoffen, speziell dem Umsatz von Kohle mit Luftsauerstoff bei Zimmertemperatur. Das Calorimeter besteht aus zwei Zellen, in die die Substanz eingebracht wird. Eine Zelle wird mit Luft durchströmt, während

die andere mit Stickstoff beschickt wird. Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt 250 ml ± 2%/Std. Die auftretende Temperaturdifferenz wird thermoelektrisch gemessen. Man kann aber auch die Temperaturdifferenz kompensieren, indem man die zweite Zelle auf die gleiche Temperatur erhitzt und den verbrauchten Strom mißt. Beispiele für die Eichung und Anwendung des Calorimeters werden gegeben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 683—692 (1958) [Polnisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Central Inst. of Mining Industry, Mikołów (Polen). H. Zimmer

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Über eine neue Methode zur Bestimmung von ^{18}O in Aldehyden, Ketonen, Säuren und Amiden berichten H. Dahn und H. Moll[1]. Die Verff. erhitzen die Probe mit o-Phenylendiaminmonohydrochlorid (I) auf 300° C, wobei die Schiffschen Basen bzw. Benzimidazole und *Wasser* entstehen. Der in I enthaltene Chlorwasserstoff verursacht sogar eine Reaktion mit Alkoholen, die durch Eliminierung oder durch Substitution ebenfalls eine äquivalente Menge Wasser in Freiheit setzen. Das bei der Reaktion entstandene ^{18}O-haltige Wasser wird mit inaktivem Kohlendioxyd stehen gelassen, wobei ein partieller Austausch von ^{18}O stattfindet. — *Arbeitsweise.* 20—40 mg der ^{18}O-haltigen Probe, entsprechend etwa 0,2 m Atomen Sauerstoff, werden in einem Einschlußrohr mit einem Überschuß von I (50—100 mg) und etwa 2 ml inaktivem Kohlendioxyd 3 Std auf 300° C erhitzt und zur Gleichgewichtseinstellung noch 16 Std bei 20° C belassen. Das erhaltene ^{18}O-haltige Kohlendioxyd wird massenspektrometrisch bestimmt.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 399—400. Univ. Basel (Schweiz). G. Kainz

Die Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen wurde von T. Sudo, D. Shimoe, T. Tsujii und Y. Soeda[1] bearbeitet. Die Probe wird im Sauerstoff-Strom verbrannt und die entstehenden Schwefeloxyde mit elektrolytisch hergestellter Silberwolle (vgl. T. Mitsui und H. Sato[2]) absorbiert. Die Strömungsgeschwindigkeit von Sauerstoff wird zwischen 15 und 25 ml/min variiert. Der Vorschub des beweglichen Brenners beträgt 4,7 mm/min. Die Silberwolle, die sich in einem Absorptionsröhrchen befindet, wird auf 480—500° C erhitzt. Es werden 2 g Silberwolle verwendet. Das entstandene Silbersulfat wird 2 min mit heißem Wasser extrahiert und mit 15 ml heißem Wasser in einen 100 ml-Becher gespült. Die Lösung wird mit 2 ml 4 n Salpetersäure und 0,5 ml 40%iger Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung als Indicator versetzt und mit 0,01 n Ammoniumrhodanidlösung titriert. Die obere Grenze für die Substanzeinwaage beträgt unter den angegebenen Bedingungen etwa 7 mg.

[1] Jap. Analyst **8**, 42—48 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kurosaki Factory, Mitsubishi Chem. Ind. Ltd. (Japan). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1603; vgl. diese Z. **158**, 218 (1957). G. Kainz

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über die Anwendung der chemischen Sorption zur Trennung von organischen Isomeren und Homologen berichten J. L. Forstner und L. B. Rogers[1]. Es wird die Trennung von 2- und 4-Nitrosonaphthol sowie von einigen aliphatischen und aromatischen Aminen an verschiedenen Adsorptionsmitteln untersucht. Als Adsorbens wurden Silicagel [Hyflo-Super-Cel (Johns-Manville)] bzw. Aluminiumoxyd verwendet, die mit verschiedenen Salzen [Kupfer(II)-chlorid, Kupfer-

sulfat, Kupferoxyd, Eisen(III)-oxyd, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumcarbonat] imprägniert wurden. Der Trenneffekt wurde bestimmt: a) durch Ermittlung der Stoffmengen, die unter gleichen Bedingungen vom Adsorbens festgehalten werden und b) durch Bestimmung der R_L-Werte der einzelnen Stoffe bei der chromatographischen Trennung. Es wurde gefunden, daß die chemische Sorption in solchen Fällen mit Vorteil gebraucht werden kann, wo die begleitende physikalische Sorption zu wenig selektiv ist. Die Trennfaktoren sind im Original für die vorgenannten Adsorbentien wiedergegeben. — *Arbeitsweise.* Kupfer(II)-chlorid wird in Aceton gelöst, Aluminiumoxyd oder Silicagel eingebracht, das Lösungsmittel verdampft und die Masse dann auf 450° C erhitzt. Salze ohne Hydratwasser werden bei 120° C getrocknet. Hydratbildende Salze, wie Kupferphosphat und Eisen(III)-sulfat werden auf 450° C erhitzt. — *Messung des Sorptionsgleichgewichts.* Hierzu werden verschiedene Mengen des Adsorbens in eine Lösung des Adsorbens (Nitrosonaphthole oder Amine in Benzol) eingebracht, 0,5 Std geschüttelt und die überstehende Lösung analysiert. Zur Ermittlung der Konzentration der Naphthole wird mit 0,625 n Ammoniak extrahiert und die Lösung photometriert. — *Dynamische Messung des Trenneffekts.* Das Sorbat wird in kleiner Menge auf den Kopf einer chromatographischen Säule (12,5 cm lang, 9 mm Innendurchmesser) aufgebracht und mit Benzol entwickelt. Die Zonen der Nitrosonaphthole werden mit 0,2 n Natronlauge oder gasförmigem Ammoniak sichtbar gemacht. Zur Sichtbarmachung von Aminen wird ein Universal-p_H-Indicator verwendet, der die Amine auf den meisten Adsorbentien grün anzeigt. Auf Kupfersulfat ist der Indicator bei Abwesenheit von Aminen rot, bei Anwesenheit gelb gefärbt. Zum Nachweis von primären aromatischen Aminen wird p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig verwendet. Andere Reagentien für Amine sind alkalische Permanganatlösung, Natriumnitroprussiat und Kupfer(II)-chlorid.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 365—370 (1959). Inst. Technol. Cambridge, Mass. (USA). G. Kainz

Mit der Analyse organischer Stoffe durch Nachweis und Bestimmung funktioneller Gruppen befaßt sich S. Veibel[1] in einem Übersichtsartikel (36 Literaturzitate). — *Hydroxylverbindungen.* Diese werden mit m-Nitrobenzazid bei 90 bis 100° C umgesetzt. Dabei spaltet sich das Azid in Stickstoff und m-Nitrophenylisocyanat. Letzteres reagiert mit der Hydroxylverbindung zum m-Nitrophenylcarbaminat (vgl. S. Veibel, H. Lillelund und J. Wangel[2]). Hierzu werden 1—2 g Nitrobenzazid in 10 ml trockenem Xylol oder Toluol gelöst, 0,5—1 g der zu untersuchenden Substanz hinzugefügt und das Gemisch 1—3 Std unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert der Ester aus. Die quantitative Bestimmung (Ermittlung des Äquivalentgewichtes) wird titanometrisch durchgeführt. — Zum Nachweis von *aliphatischen Hydroxylverbindungen* wird die Darstellung des Alkylxanthogenats empfohlen, das aus dem nachzuweisenden Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Kalilauge hergestellt wird. Zur Ermittlung des Äquivalentgewichts löst man 0,15—0,20 g Xanthogenat in 20 ml Eisessig und titriert mit einer 0,1 n Lösung von Perchlorsäure in Eisessig (Indicator: Kristallviolett). — *Tertiäre Alkohole* werden mit konz. Salzsäure in die Chloride übergeführt und diese als S-Alkylthiuroniumpikrate abgeschieden (L. Schotte und S. Veibel[3]). Hierzu löst man den Alkohol in konz. Salzsäure und trennt das Chlorid, sobald die Reaktion beendet ist, ab. 1 ml des Chlorids wird zu einer Lösung von 1 g Thioharnstoff in 3 ml Wasser und 2 ml Äthanol gegeben und 1—3 Std unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann gibt man die Lösung zu 200 ml einer wäßrigen 1%igen Lösung von Pikrinsäure hinzu, wobei das Pikrat ausfällt. Etwa 0,3 g des aus verdünntem Alkohol ungelösten Pikrats werden in 20 ml Eisessig gelöst und mit

Perchlorsäure titriert (Indicator: Kristallviolett). — *Carboxylsäuren.* Zur Charakterisierung wird das S-Benzylthiuroniumsalz benützt, das aus Benzylchlorid und Thioharnstoff hergestellt wird. Das Salz wird relativ leicht hydrolysiert, so daß beim Umlösen Vorsicht geboten ist (vgl. V. Horák[4]). — *Aminosäuren.* Diese werden durch Perchlorsäure in Eisessig potentiometrisch oder mit Kristallviolett als Indicator titriert. — *Carbonylverbindungen.* Zur Fällung von Aldehyden wird eine alkoholische Lösung von Dimedon (5,5'-Dimethyldihydroresorcin) benützt. Nach J. H. Billman, J. Y. Chen-Ho und L. R. Caswell[5] kann man auch ein substituiertes Äthylendiamin verwenden. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich das Semicarbazon (vgl. S. Veibel[6]), das in saurer Lösung leicht zur Carbonylverbindung, Kohlendioxyd, Hydrazin und Ammoniak hydrolysiert wird. Nachdem man das Hydrazin in saurer Lösung durch Kaliumjodat oxydiert hat, wird alkalisch gemacht und das freigesetzte Ammoniak in einer Kjeldahl-Apparatur abdestilliert. Man kann auch p-Carboxyphenylhydrazinhydrochlorid als Reagens benützen (S. Veibel[7]). Das entstandene p-Carboxyphenylhydrazon wird als Säure in alkoholischer Lösung titriert. Bei Diketonen, Ketolen und Ketosäuren treten Sekundärreaktionen ein, wobei unter Wasser- oder Alkoholabspaltung heterocyclische Verbindungen entstehen. Es können sich auch Imidazolidine bilden, die sich in Eisessig mit Perchlorsäure titrieren lassen. Carbonylverbindungen können auch als Oxime bestimmt werden, wozu sich am besten die Methode von W. M. D. Bryant und D. M. Smith[8] eignet. — Zur Bestimmung von *Aminen* wird die Titration mit Perchlorsäure empfohlen, nachdem sie vorher durch Salzbildung mit anorganischen oder organischen Säuren abgeschieden wurden. Die Grenze der Titrierbarkeit ist durch die Basizität des Amins (pK_B **14**) gegeben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 207 — 221 (1958). Techn. Hochschule Kopenhagen (Dänemark). — [2] Dansk Tidsskr. Farmaci **17**, 187 (1943). — [3] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 1357 (1953). — [4] Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1342 (1954). — [5] J. org. Chemistry **17**, 1375 (1952). — [6] Bull. Soc. chim. (France) **41**, 1410 (1927). — [7] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **1**, 54 (1947). — [8] J. Amer. chem. Soc. **57**, 57 (1935); vgl. diese Z. **132**, 315 (1951). G. Kainz

Die coulometrische Reduktion von 18 organischen Nitroverbindungen und 8 organischen Halogenverbindungen haben V. B. Ehlers und J. W. Sease[1] untersucht und auf die Möglichkeit ihrer coulometrischen Bestimmung geprüft. Gearbeitet wird an einer Quecksilberbodenkathode mit kontrolliertem Potential. Zur Reduktion von Nitroverbindungen wird der Kathodenraum mit 99% igem Methanol mit 0,1 m Lithiumchlorid (bei Messungen gegen die Kalomelbezugselektrode) oder mit 0,05 m Tetramethyl- bzw. Tetraäthylammoniumbromid (bei Messungen gegen die Silberbromidbezugselektrode), oder mit 0,05 m Tetrabutylammoniumjodid (gegen die Silberjodidbezugselektrode) als Leitsalz und mit Pufferlösung (je 0,1 m Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder auch 0,1 m Borsäure- oder 0,1 m Thymollösung) gefüllt. Der Anodenraum enthält die gleichen Leitsalzlösungen ohne Puffer, ebenso der durch eine Fritte abgeschlossene Raum für die Bezugselektrode. Dann wird 15 min mit Stickstoff durchperlt und unter Rühren bis zum Abfall auf einen konstanten Reststrom elektrolysiert. Die in 5 ml gepufferter Leitsalzlösung (zuvor bis zum Reststrom elektrolysiert) aufgenommene Probe wird nun zur Lösung (95 ml) zugefügt, die Lösung 5 min mit Stickstoff behandelt und die Elektrolyse begonnen. Da der Reststrom relativ groß ist, muß das Ende der Elektrolysierzeit für den 99% igen Umsatz abgeschätzt werden oder an Testaufnahmen angelehnt ermittelt werden, wobei der Stromfluß 3 sec nach Einschalten der Elektrolyse als Bezugspunkt empfohlen wird (99,9% iger Umsatz verlangt die doppelte Zeit!). Zur Bestimmung der geflossenen Strommenge wird

gleichzeitig Kupfer abgeschieden, aus dessen Wiederauflösung bei konstantem Strom die Äquivalente ermittelt werden. — Mit Rücksicht auf die leichte Flüchtigkeit von Halogenverbindungen wird bei diesen Verbindungen die Vorelektrolyse unterlassen, ebenso die Belüftung mit Stickstoff nach Zugabe der Probe. — In den meisten untersuchten Reduktionen liegt der Fehler der Bestimmung in $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen unter 1%. Gemische von Verbindungen, deren Reduktionsstufen sich mindestens um 0,35 V unterscheiden, lassen sich auch direkt nebeneinander analysieren, z. B. Nitromethan-Nitrobenzol, Nitrobenzol-Jodbenzol, Bromoform-Jodbenzol (ohne Puffer), Allylbromid-Jodbenzol (ohne Puffer) und Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform (ohne Puffer).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 16—22 (1959). Wesleyan Univ., Middletown, Conn. (USA). K. Cruse

Die Bestimmung von Thiolen und Disulfiden wird von R. Willemart und P. Fabre[1] untersucht. Beide Verbindungen können zusammen nach S. Siggia und R. L. Edsberg[2] in saurer Lösung mit Bromat-Bromid titriert werden, mit einem Bromat-Jodid-Gemisch dagegen werden nur die Thiole erfaßt. Die Endpunktsanzeige erfolgt potentiometrisch unter Verwendung von Platinelektroden. Bei der Analyse der Gemische Thioglykolsäure-Dithiodiglykolsäure und Cystein-Cystin wurden gute Werte erhalten. — *Ausführung.* Man löst etwa 0,01 Mol der Probe in 100 ml Wasser, säuert 25 ml dieser Lösung mit 15 ml 1 n Salzsäure an, fügt 0,5 g KJ hinzu und titriert mit 0,1 n Kaliumbromatlösung die HS-Gruppen. — Für die Bestimmung der beiden Komponenten zusammen verdünnt man 5 ml der wäßrigen Lösung mit 25 ml Wasser, gibt 10 ml konz. Salzsäure und 0,5 g KBr hinzu und titriert ebenfalls mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung.

[1] Ann. pharm. franç. **16**, 676—678 (1958). Services Rech. Roussel-Uclaf, Paris-Romainville (Frankreich). — [2] Analyt. Chemistry **20**, 938 (1948); vgl. diese Z. **143**, 375 (1954); **144**, 435 (1955). G. Denk

Die chromatographische Trennung niederer Fettsäuren wird von T. Seki[1] mit Amberlite IRC50 in der H-Form als Adsorptionsmittel durchgeführt. Zur Trennung der Säuren zwischen Ameisensäure und Capronsäure dient Aceton-Methyläthylketon-Wasser (2:1:9) und zur Trennung der Säuren zwischen Essigsäure und Laurinsäure das gleiche Gemisch im Verhältnis 3:1:4 als Elutionsmittel. Eine Trennung erfolgt zwischen Säuren, die sich durch 1—2 C-Atome in der Kettenlänge unterscheiden, mit 65—105%. — *Arbeitsweise. Herstellung der Adsorptionskolonne.* Man pulverisiert Amberlite IRC50 (40 mesh), wäscht zuerst mit 1 n Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion des Filtrats, dann mit Wasser und pulverisiert auf 200—300 mesh, ohne zu trocknen. Man läßt dann auf einem Glasfilter 1 n Salzsäure bis zur sauren Reaktion des Filtrats durchfließen, wäscht 10 mal mit Aceton und anschließend mit dest. Wasser, 1 n Natronlauge, Wasser und 1 n Salzsäure, suspendiert in dem doppelten Volumen des Lösungsmittelgemisches (Aceton-Methyläthylketon-Wasser), füllt in die chromatographische Säule, läßt absitzen und 50 ml Lösungsmittel nachlaufen. — *Chromatographische Trennung und quantitative Analyse.* Man löst das Fettsäuregemisch in dem oben angegebenen Lösungsmittelgemisch mit jeweils der gleichen Zusammensetzung wie in der Kolonne, gibt 1 ml der Lösung auf das Harz, läßt einsickern, wäscht mit 0,1—0,2 ml Lösungsmittel nach, eluiert mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch und sammelt jeweils 20 oder 40 Tr. des Elutionsmittels mit Hilfe eines automatischen Fraktionssammlers. Zum Nachweis der Fettsäurefraktionen und zur quantitativen Bestimmung der eluierten Säure setzt man dem Elutionsmittel 0,3 ml Phenolrot-Indicatorlösung hinzu und titriert mit 0,004 n Natronlauge. Bei einem Blindwert von 0,07—0,13 ml können $\geqq 5$ μg der Säure mit genügender Genauigkeit bestimmt

werden. Zum Reinigen der Kolonne wäscht man mit dem Lösungsmittel, das statt Wasser 0,3 n Salzsäure enthält, und dann mit dem ursprünglichen Lösungsmittel bis zur neutralen Reaktion gegen Thymolblau.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **45**, 855—860 (1958). Osaka Univ., Med. School Osaka (Japan). HILDEGARD PLUSKAL

Ein Tüpfeltest zum Nachweis von aromatischen Verbindungen wird von H. T. GORDON und M. J. HURAUX[1] beschrieben. Als Reagens wird 2,4,7-Trinitrofluorenon verwendet, das mit aromatischen Verbindungen gefärbte Molekülverbindungen bildet. Die Farbe variiert von Gelb bis Rot. Dunklere Farben zeigen an, daß Verbindungen mit mehreren Ringen oder Verbindungen mit polaren Gruppen vorliegen. Voraussetzung für eine positive Reaktion ist ein relativ ebener Bau des Moleküls. Die Komplexbildung wird durch elektronenspendende Gruppen begünstigt und durch elektronenanziehende Gruppen blockiert. Der Test spricht auf einige Mikrogramme einer aromatischen Verbindung an. Es wurde auch versucht, Trinitrofluorenonkomplexe durch Lösungsmittelextraktion am Papier zu trennen. Aus der Löslichkeit ergeben sich Hinweise über die Konstitution der Verbindung. So sind in Isooctan solche Komplexe löslich, die keine stark polaren Gruppen enthalten und nicht mehr als 2 aromatische Ringe besitzen. Die in Isooctan unlöslichen Verbindungen können in Äthylalkohol löslich sein (aromatische Verbindungen mit polaren Gruppen) oder unlöslich (Aromaten ohne polare Gruppen). — *Arbeitsweise.* 1 μl einer Lösung, die 10—20 mg Probe im Milliliter Äthylalkohol oder Benzol gelöst enthält, wird auf Whatman-Papier Nr. 4 aufgebracht und mit einer 0,5%igen Lösung von Trinitrofluorenon in Benzol besprüht. Nachdem man die Farbe des Tüpfelflecks notiert hat, prüft man im UV-Licht (360 mμ) auf Fluorescenz. Hierauf erhitzt man einige Minuten auf 110° C und notiert eine etwaige Änderung der Farbe. Im Original sind die Färbungen einer großen Anzahl von Verbindungen angeführt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 302—307 (1959). Univ. Berkeley, Calif. (USA). G. KAINZ

Zur Bestimmung von Tetrabromäthan, welches für die Klassifizierung von Mineralien dient, titrieren M. ROGOZINSKI und L. M. SHORR[1] mit Alkalilauge, wobei das Brom quantitativ abgespalten wird. Die geringste Menge, die auf diese Weise erfaßt werden kann, liegt bei 100 mg/l. Die Reaktion ist nicht spezifisch, andere Halogenkohlenstoffverbindungen können ähnlich reagieren. — Mineralsäuren, die im Tetrabromäthan gelöst sind, wie vor allem HBr, werden jodometrisch titriert und in Abzug gebracht. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung mit mindestens 150 mg $C_2H_2Br_4$ mit 20—30 ml Methanol, erhitzt zum Sieden und titriert mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein. Nach dem Umschlag kocht man noch einmal auf. Verschwindet dabei die Farbe wieder, so gibt man weiter Lauge hinzu und wiederholt das Verfahren so oft, bis die Farbe beim Kochen 10 sec lang bestehen bleibt. — Die Bestimmung kann durch eine argentometrische Titration kontrolliert werden. Dazu versetzt man die Lösung mit so viel 0,1 n Essigsäure, daß die Rotfärbung des Phenolphthaleins verschwindet und titriert dann die Bromionen mit einer 0,1 n $AgNO_3$-Lösung gegen Dichlorfluorescein als Indicator. — Liegen 2—150 mg $C_2H_2Br_4$ vor, so arbeitet man mit 0,01 n Lösungen. Damit die Verseifung quantitativ verläuft, muß man einen Überschuß an Natronlauge hinzugeben. Man kann dann den Gehalt nur aus der argentometrischen Bestimmung ermitteln. — Um die freie Säure zu erfassen, versetzt man die Lösung der Probe in Methanol mit einem Überschuß an KJO_3 und KJ und titriert das nach der Gleichung $JO_3^- + 5\,J^- + 6\,H^+ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$ ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung gegen Stärke.

[1] Analyst **84**, 66—67 (1959). Israel Mining Ind. Haifa (Israel). G. DENK

Zur Bestimmung von 2,2-Dichlorpropionsäure (I), 2-Chlorpropionsäure (II) und 2,2,3-Trichlorpropionsäure (III) geben R. P. MARQUARD und E. N. LUCE[1] Verfahren an, welche auf der Verwendung von Quecksilbersalzen beruhen: Durch Hydrolyse geht I über in Brenztraubensäure, diese reagiert mit $Hg(NO_3)_2$ unter Bildung von 3,3-bis-(Hydroxymercuri)-3-nitratomercuribrenztraubensäure. Versetzt man jetzt mit Kaliumjodid, so bilden sich unter anderem Hydroxylionen, welche durch Titration bestimmt werden. Hydrolyse von II gibt Milchsäure, welche nicht mit $Hg(NO_3)_2$ reagiert. Sie kann durch Oxydation mit Kaliumdichromat in Brenztraubensäure übergeführt und dann wie oben bestimmt werden. III reagiert mit Quecksilber(II)-propionat unter Bildung eines unlöslichen Quecksilbersalzes. Dieses wird mit KOH behandelt, wobei sich Quecksilber(I)-oxyd bildet, das in verd. Säure gelöst, oxydiert und mit Ammoniumrhodanidlösung titriert wird. Nach diesem Verfahren lassen sich die 3 Komponenten nebeneinander mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5\%$ absolut bestimmen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 418—421 (1959). Dow. Chem. Ltd., Midland, Mich. (USA). H. WUNDERLICH

Die Bestimmung von α-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propionsäure (I) neben *α-(4,6-Dichlor-2-methyl-phenoxy)-propionsäure* (II), *α-(6-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure* (III) und *α-(2-Methyl-phenoxy)-propionsäure* (IV) führen L. A. HADDOCK und L. G. PHILLIPS[1] nach chromatographischer Trennung durch Messung der UV-Absorption durch. Die Säuren (I—IV) werden verteilungschromatographisch getrennt, wobei Kieselgur und Phosphatpuffer (p_H 7,3) als stationäre Phase dienen, während Mischungen von Diäthyläther und Chloroform (1:1) die mobile Phase bilden. II und IV werden vollständig getrennt, I und III dagegen nur teilweise. Die Säule wird mit den reinen Komponenten geprüft. I wird gemeinsam mit III eluiert und kann durch Extinktionsmessung bei 287 mμ bestimmt werden. (Bei dieser Wellenlänge ist die Absorption von III vernachlässigbar gering.) — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 0,4 g des Säuregemischs werden genau eingewogen und mit Äther auf 50 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung wird 1 ml auf die Trennsäule (50 × 1,6 cm) mit Hyflo-Super-Cel (Kieselgur) gegeben und mit mehr als 1 l des frischen Lösungsmittels eluiert. Das Lösungsmittelgemisch wird durch Mischen von 1 l Diäthyläther-Chloroform (1:1) mit 50 ml Pufferlösung (5,857 g Na_2HPO_4 + 1,366 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ in 200 ml Wasser) hergestellt; es wird über Watte filtriert. Dann werden die Fraktionen 0—30 ml, 30—60 ml und 200 ml (Hauptfraktion *M*, deren Lage zuvor durch Eichung mit den reinen Komponenten bestimmt wurde) getrennt aufgefangen. Um sicher zu sein, daß die Trennung vollständig ist, werden die letzten 10 ml vor Auftreten von *M* getrennt aufgefangen und mit 0,01 n Natronlauge titriert. Nach *M* werden weitere 100 ml aufgefangen (*F*). 1 ml einer Lösung von genau 0,2 g I in 100 ml Diäthyläther wird mit *F* zu 50 ml aufgefüllt (Lösung *G*). Bei 287 mμ werden dann folgende Extinktionsmodule bestimmt: $X = F$ gegen 0—30 ml-Fraktion; $Z = G$ gegen *F* und $H = G$ gegen *M*. Ist *X* größer als 0,05, wird *F* gegen die 30—60 ml-Fraktion gemessen, ist der dann erhaltene Wert noch immer größer als 0,05, muß die Bestimmung wiederholt werden. Der Gehalt ergibt sich dann zu

$$C_I(\%) = \frac{(Z + X/3 - H) \cdot \text{Volumen von } M \text{ in ml}}{5\,Z \cdot \text{Einwaage in g}} .$$

Die nach dieser Methode erhaltenen Analysenergebnisse ($I > 75\%$) zeigen eine befriedigende Genauigkeit.

[1] Analyst **84**, 94—101 (1959). Imp. Chem. Ind. Ltd., Widnes, Lanes (England). H. WUNDERLICH

Die Chromatographie mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe auf acetyliertem Papier wurde von T. M. Spotswood[1] an 40 Substanzen durchgeführt. Es wurden 2 Arten acetyliertes Papier hergestellt. Für Substanzen mit R_f-Werten < als bei 3,4-Benzpyren ist geringer acetyliertes Papier günstiger für die Auftrennung, für Substanzen mit größeren R_f-Werten ist stärker acetyliertes Papier zu empfehlen (siehe unten). Die Substanzen wurden in Chloroform oder Benzol gelöst auf das Papier aufgetragen und meist nach der aufsteigenden Methode mit Äthanol-Toluol-Wasser (17:4:1) oder Äthanol-Benzol-Wasser (12:6:1) chromatographiert. Befriedigende Ergebnisse zeigen aber auch folgende Mischungen: Methanol-Toluol-Wasser (12:6:1) oder (10:1:1), Methanol-Benzol-Wasser (12:6:1) und Methanol-Äther-Wasser (4:4:1). Nach 8—16 Std Laufzeit konnten viele Substanzen im UV-Licht durch Fluorescenz nachgewiesen werden. Nichtfluorescierende Substanzen wurden durch Besprühen mit einer 2%igen Lösung von Tetrachlorophthalsäureanhydrid in Aceton und Chlorbenzol (10:1) und nachfolgende Betrachtung im UV-Licht sichtbar gemacht. Da die R_f-Werte allein nicht immer zum Nachweis ausreichen, wurden die Flecke ausgeschnitten, mit Äther extrahiert und durch ihr UV-Absorptionsspektrum identifiziert. Nach vorhergehender Destillation oder chromatographischer Abtrennung können oft bessere Trennungen auf dem Papier erzielt werden. Durch Vergleich der Oberfläche und Farbstärke der Flecken mit solchen aus Vergleichslösungen wurden halbquantitative Bestimmungen durchgeführt. — *Herstellung des Papiers.* Man stellt 10 zusammengerollte Streifen Whatman-Chromatographiepapier Nr. 1 (14 × 50 cm) mit dazwischengelegten Glasstäben in einen weiten Erlenmeyer-Kolben, bedeckt mit einer Mischung aus 800 ml Essigsäureanhydrid, 1,000 ml thiophenfreiem Benzol und 0,6 g konz. Schwefelsäure, erwärmt 6 Std am Rückflußkühler unter gelegentlichem Schütteln auf 60° bis 65° C, gießt die Mischung ab, bedeckt mit absol. Alkohol und läßt über Nacht stehen. Dann gießt man den Alkohol ab, wäscht mehrfach mit Wasser und trocknet an der Luft. Wesentlich für die Güte des Papiers ist das reine Benzol. Bei höherem Schwefelsäuregehalt tritt stärkere Acetylierung ein, was ohne Vorteil ist. Das weniger stark acetylierte Papier wurde mit 0,48 g Schwefelsäure hergestellt. Für hochacetyliertes Papier sind Lösungsmittelgemische mit Äthanol, für niedriger acetyliertes Papier solche mit Methanol passend.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 90—94 (1959). Univ. Adelaide (Australien).

Hildegard Pluskal

Gaschromatographie der einwertigen Phenole. Die Struktur des Phenolmoleküls erlaubt die gaschromatographische Trennung der Isomere nicht nur auf der Grundlage des unterschiedlichen Dampfdruckes (Siedepunkte), sondern auch auf Grund von Eigenschaften, die dem Phenolmolekül die Hydroxylgruppe erteilt. Die größte Möglichkeit der Beeinflussung bei gegebener Temperatur der charakteristischen Elutionsdaten erlaubt die Polarität des Phenolmoleküls, hauptsächlich die Fähigkeit seiner OH-Gruppe Wasserstoffbrücken zu bilden. J. Janák, R. Komers und J. Šíma[1] untersuchen deshalb die Selektivität verschiedener chromatographischer Füllungen, hauptsächlich den Einfluß der funktionellen Gruppen —SH, $-NH_2$ und —OH der stationären Phase auf die Reihenfolge der Elution einzelner Isomere. Für den praktischen Gebrauch wird von ihnen Apiezon L und Dimethylpolysiloxan für die Trennung nach der Anzahl der Kohlenstoffatome und Erythrit und Dimercaptal der D-Glucose für die weitere Trennung der aufgefangenen chromatographischen Fraktionen der Phenole gleicher C-Atome-Anzahl nach dem Ausmaß der sterischen Behinderung der Hydroxylgruppe des Phenolmoleküls empfohlen. Auf diesen stationären Phasen wurden die spezifischen Elutionsvolumina (chromatographische Spektren) von 19 Phenolen bei 150—170° C als Optimaltemperatur gemessen. Aus den Ergebnissen wird abgeleitet, daß grundsätzlich

3 Möglichkeiten bestehen: a) die OH-Gruppe ist sterisch nicht behindert (Phenol, 3-Methylphenol, 4-Methylphenol, 3,4-Dimethylphenol usw.); b) die OH-Gruppe ist durch eine einzige Substitution in der Stellung 2 blockiert (2-Methylphenol, 2-Äthylphenol, 2,4-Dimethylphenol usw.); c) die OH-Gruppe ist durch Substitution von 2 Alkylen in der Stellung 2 und 6 abgeschirmt (2,6-Dimethylphenol, 2-Methyl-6-äthylphenol usw.). Man kann deshalb erwarten, daß Isomere gleicher Dampftension, aber verschiedener Konfiguration der Nebenkette im Hinblick auf die OH-Gruppe sich durch Gaschromatographie einfach trennen lassen werden. Erst wenn die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoffbrücken bei 2 Isomeren gleich groß wird, kann sich der Faktor der verschiedenen Dampftension bemerkbar machen. Phenole, welche den gleichen Grad der Zugänglichkeit der OH-Gruppe und gleichen Dampfdruck haben, werden nach diesem Prinzip chromatographisch nicht zu trennen sein. — Bei der quantitativen Bestimmung wird die Berechnung des Gehalts an einzelnen Isomeren gemäß der Arbeitsweise mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren[2] nach den Flächen unter den Elutionskurven durchgeführt und mit den Gewichtsprozenten und dem molaren Gehalt der Stoffe in den künstlichen Gemischen verglichen. Aus der Kontrolle der Fehler geht hervor, daß bei Gemischen, in denen Gewichtsprozent = Molprozent sind, der relative Fehler des Gehalts einer Komponente in Wasserstoff als Trägergas bis 2% und in Stickstoff bis 10% ausmacht. Bei Gemischen verschiedener Homologe in Stickstoff als Trägergas weist die Relation der Gewichtsprozente ungefähr die gleiche Streuung ($\pm$ 10 Gew.-%) auf, die Veränderung der Wärmeleitfähigkeit homologer Phenole verursacht aber auch im Wasserstoff Abweichungen bis 10 Gew.-% des Gehalts der Komponente. Diese Messungen zeigen, daß die Flächen unter der Elutionskurve nicht den Gewichtsprozenten, aber auch nicht den Molprozenten entsprechen, sondern zwischen diesen Werten liegen. Die größten Abweichungen von Gewichtsprozenten zeigt das erste Glied der homologen Reihe (Phenol); die weiteren Glieder (Methylphenole) zeigen entsprechend kleinere Abweichungen. Die Schlüsse, welche aus diesen Resultaten gezogen werden können, weichen wesentlich von den Angaben in der Literatur[3] ab und bestätigen neuere kritische Messungen[4]. Falls also eine exakte Analyse verlangt wird, sind Eichungen unumgänglich notwendig. Die beschriebene Methode ist befähigt, die hauptsächlichen analytischen Aufgaben zu lösen, die die Forschung, die Erzeugung und die Produktionskontrolle phenolischer Gemische mit sich bringt. (Beispiele der Analysen von Trikresol aus der Steinkohlenteer- sowie aus der Braunkohlenschwelteerverarbeitung, von technischem o-Kresol, von rohem Kresol-Xylenolgemisch und von phenolischen Verunreinigungen in reinen Phenolprodukten sind angeführt.)

[1] Chem. Listy **52**, 2296—2310 (1958) [Tschechisch]. Lab. f. Gasanalyse, Akad. Wiss., Brn (ČSR). — [2] Janák, J., M. Krejčí u. H. E. Dubský: Chem. Listy **52**, 1099 (1958). — Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 1080 (1959); vgl. diese Z. **166**, 121 (1959). — [3] Hausdorff, H. H.: Chem.-Ztg. **81**, 392 (1957); vgl. diese Z. **160**, 123 (1958). — Browning, L. C., u. J. O. Watts: Analyt. Chemistry **29**, 24 (1957); vgl. diese Z. **157**, 434 (1957). — [4] Rosie, D. M., u. R. L. Grob: Analyt. Chemistry **29**, 1263 (1957); vgl. diese Z. **162**, 133 (1958). — Keulemans, A. I. M., A. Kwantes u. G. W. A. Rijnders: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 29 (1957); vgl. diese Z. **159**, 44 (1957/58). M. Hřivnáč

Der Nachweis von Phenolen und alkylierten Anilinen durch Tüpfelproben gelingt F. Feigl und E. Jungreis[1] mit Hilfe der modifizierten Formylierungsreaktion nach J. C. Duff[2]. Dazu wird die Substanz mit einigen Zentigrammen eines Gemisches von Oxalsäure (an Stelle eines wasserfreien Gemisches aus Glycerin und Borsäure bei Duff) und Hexamethylentetramin (1:1) kurz auf 150—160° C

erhitzt und die so erhaltenen Kondensationsprodukte anschließend zu den entsprechenden o-Hydroxyaldehyden und p-Mono- (oder Di-)alkylaminobenzaldehyden hydrolysiert. Der eigentliche Nachweis beruht auf der unmittelbar anschließenden Kondensation dieser Verbindungen mit Hydrazin zu Aldazinen, die im UV-Licht grün (manchmal auch orange) fluorescieren und gegenüber verdünnten Säuren beständig sind. Man gibt zur abgekühlten Schmelze 1 Tr. Hydrazinsulfatlösung (je 10 g Hydrazinsulfat und Natriumacetat in 100 ml Wasser gelöst), bringt die Suspension mit einem weiteren Tropfen Wasser auf ein Filterpapier und trocknet kurz. Blaugrüne oder auch orange Fluorescenz bei UV-Bestrahlung zeigt Phenole an. Die Methode gestattet den Nachweis von 0,25 μg Phenol, α-Naphthol und Resorcin, 1 μg p-Hydroxydiphenyl, 2 μg Salicylsäure, 5 μg o-Hydroxydiphenyl und 15 μg 2,7-Dihydroxynaphthalin. Bei Di-β-naphthol, Naphthoresorcin, 2,4-Dinitroresorcin und 1,8-Dihydroxynaphthalin-trisulfonsäure versagt die Aldazin-Reaktion, ebenso bei Phenetol, während Acetylsalicylsäure positiv anspricht. Diese Phenole lassen sich durch die Reaktion mit Benzidin auf Grund der Bildung eines braungelben Niederschlages (Schiffsche Base des entstandenen Aldehyds) nachweisen, wenn man die wäßrige Lösung der Schmelze auf ein Filterpapier bringt, das mit Benzidin in Diäthyläther imprägniert war. Aromatische Amine und ihre N-Alkylderivate geben dieselben Reaktionen, stören also den Nachweis von Phenolen. Eine vorausgehende Trennung durch Ätherextraktion aus saurer bzw. alkalischer Lösung ist erforderlich. Andererseits lassen sich mit dieser Methode die Aniline selbst ebenfalls nachweisen. 2 μg Dimethyl-, Diäthyl- und Monomethylanilin und 3 μg Monoäthylanilin sind noch erfaßbar. Hierbei stören ihrerseits Aldehyde und Phenole, die mit Hexamethylentetramin formylierbar sind; hier werden die Basen durch Fällung mit Molybdänphosphorsäure abgetrennt. Bei der Bestimmung von Alkylanilinen neben Anilin kann man Anilin mit salpetriger Säure in Phenol überführen und die Alkylderivate durch Ätherextraktion aus alkalischem Medium abtrennen.

[1] Analyst **83**, 666—669 (1958). Lab. Prod. Mineral, Rio de Janeiro (Brasilien). — [2] J. chem. Soc. (London) **1941**, 547; **1945**, 276. E. Bankmann

Eine spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von stabilisierten Diazoniumverbindungen wurde von H. M. Rosenberger und C. J. Shoemaker[1] ausgearbeitet. Hierzu wird die Absorption zwischen 350—400 mμ gemessen, die durch die Diazogruppe verursacht wird. Für 4-Dimethylamino-, 4-Diäthylamino- und 4-Äthyl-(2-Hydroxyäthyl)-aminobenzoldiazonium-zinkchlorid liegt das Maximum bei 380 mμ. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 1—10 ppm erfüllt. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate stimmen innerhalb 1% mit denen der Nitrometermethode überein. — *Arbeitsweise.* Ungefähr 0,1 g der Diazoniumverbindung werden in einen 100 ml-Meßkolben eingewogen und mit Wasser von 25° C zur Marke aufgefüllt. 1 ml davon wird nochmals auf 100 ml verdünnt und die Absorption bei 380 mμ in einer 1 cm-Küvette gemessen. Der Gehalt der Lösung wird an Hand einer Eichkurve ermittelt, die mit dem betreffenden Diazoniumsalz hergestellt worden ist.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 204—206 (1959). A. B. Dick Co., Chicago, Ill. (USA). G. Kainz

Für den Mikronachweis von Tetraphenyloborat ist nach A. K. Mukherji und B. R. Sant[1] die Reaktion mit 8-Hydroxychinolin geeignet. Es entsteht ein gelblichweißer Niederschlag[2] von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_4B(C_9H_7ON)_2$, der eine charakteristische Fluorescenz im UV-Licht zeigt. 1 μg Natriumtetraphenyloborat kann noch nachgewiesen werden, die Grenzkonzentration ist 1:50000. Es stören

Be, Mg, Ca, Zr^{IV}, Al, Zn und Cd, die ebenfalls mit Oxin eine Fluorescenz ergeben. Diese Ionen können mit Natriumfluorid maskiert werden, ohne daß die Empfindlichkeit des Nachweises beeinträchtigt wird. Außer bei Be kann auch mit ÄDTA maskiert werden. — *Ausführung.* 1 Tr. einer 2%igen 8-Hydroxychinolin-Reagenslösung in Eisessig, ferner 1 Tr. Eisessig und 1 Tr. der zu untersuchenden Lösung werden auf Filtrierpapier gebracht (Munktell Nr. OB) und sorgfältig eingetrocknet. Betrachtet man den Fleck jetzt im UV-Licht, so kann man eine grüne Fluorescenz wahrnehmen. Wenn zum Nachweis eine Tetraphenyloboratlösung verwendet wird, die Essigsäure enthält, so kann auf die Zugabe von Eisessig verzichtet werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 370—371. Univ. Baton Rouge, La. (USA). — [2] Crane, F. E.: Analyt. Chemistry **28**, 1794 (1956); vgl. diese Z. **157**, 40 (1957).

Margot Zimmermann

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Für die Analyse der Filme, die durch trockene oder anodische Oxydation auf Kupfer gebildet werden und die aus Cu_2O, CuO und $Cu(OH)_2$ bestehen können, wenden F. Bouillon, M. Offergeld-Jardinier, J. Piron, J. Stevens und G. van der Schrick[1] elektrometrische Verfahren an. — Um eine möglichst reine Schicht von Cu_2O zu erhalten, wird das Metall entweder trocken bei $< 150°$ C oder in alkalischem Medium anodisch oxydiert. Eine Schicht von CuO kann durch 2stündiges Entwässern einer $Cu(OH)_2$-Schicht bei 180° C im Stickstoffstrom oder durch anodische Oxydation in alkalischem Milieu über 50° C dargestellt werden. Die $Cu(OH)_2$-Schicht wird ebenfalls durch anodische Oxydation gebildet, sie enthält jedoch etwa 5% Cu_2O. — Die elektrolytische Reduktion des Cu_2O in 0,1 m KCl-Lösung liefert bei einer Schichtdicke von 100—2000 Å Werte, die von den nach U. R. Evans und T. Mills[2] gravimetrisch ermittelten Werten im Durchschnitt um 3,3% abweichen. Die analog durchgeführte Bestimmung von CuO in 0,1 m KCl-Lösung stimmt auf etwa 1% mit der gravimetrischen Methode überein. Gemische aus Cu_2O und CuO lassen sich ebenfalls mit guter Genauigkeit analysieren. Die Reduktionspotentiale für Cu_2O und CuO sind stark vom Elektrolyten abhängig. Weniger befriedigend ist die coulometrische Bestimmung von Kupferhydroxyd. Brauchbare Sprünge des Reduktionspotentials werden in 0,1 m NH_4Cl-Lösung erhalten, jedoch verläuft die Reaktion nicht quantitativ. In 0,1 m KCl-Lösung tritt bereits vor der Reduktion des Kupferhydroxyds Wasserstoffentwicklung ein. Lediglich die Elektrolyse in alkalischem Medium (Konzentration an NaOH $> 0{,}2$ m und < 4 m) liefert einigermaßen brauchbare Werte.

[1] Bull. Soc. chim. Belgique **68**, 153—176 (1959). Univ. Brüssel (Belgien) — [2] J. chem. Soc. (London) **96**, 2182 (1956).

G. Denk

Ein Verfahren zur gravimetrischen Bestimmung von Zirkonium in Titan und Titanlegierungen beschreiben J. H. Hill und M. J. Miles[1]. Zirkonium wird mit Mandelsäure als Tetramandelat gefällt und nach Veraschen als Zirkoniumdioxyd zur Auswaage gebracht. Eisen, Aluminium, Vanadium, Zinn, Kupfer, Chrom, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan und Magnesium stören nicht. Hafnium und Niob werden ebenfalls mit dem Reagens gefällt. — *Ausführung.* 5,000 g der zu untersuchenden Probe werden in 300 ml konz. Salzsäure gelöst. Proben mit Zirkoniumgehalten über 50% werden in einem Gemisch von Perchlor- und Flußsäure unter Erwärmen gelöst und eingedampft, bis Perchlorsäuredämpfe entweichen.

Ein aliquoter Teil mit etwa 0,2—0,15 g Zirkonium wird mit 50 ml 16%iger Mandelsäurelösung versetzt, und nach Zugabe von 20 ml konz. Salzsäure wird die Lösung auf 100—125 ml verdünnt. Die Lösung wird mindestens 20 min auf 80—85° C erwärmt. Bei geringen Zirkoniumgehalten muß mindestens 1 Std erwärmt werden. Der Niederschlag wird durch ein Whatman-Filter Nr. 42 filtriert und 5—6mal mit einer Lösung von 2 g Mandelsäure in 100 ml Salzsäure (1 + 9) gewaschen. Das Filter wird durchstochen und der Niederschlag mit Wasser in ein Becherglas gespült. Das Filter wird 4—5mal mit verd. Ammoniak (1 + 4) gewaschen und der Niederschlag mit 4—5 ml konz. Ammoniak gelöst. Die Lösung wird filtriert und das Filter mit verd. Ammoniak gewaschen. Das Filtrat wird mit 25 ml 16%iger Mandelsäurelösung und einigen Tropfen Methylrotlösung versetzt. Mit konz. Salzsäure wird die Lösung schwach sauer gemacht und 10 ml konz. Salzsäure zugesetzt. Die Lösung wird mindestens 20 min auf 80—85° C erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit der mandelsäurehaltigen Waschlösung gewaschen. Der Niederschlag wird bei 110° C 15—20 min getrocknet und dann bei 1000° C im Muffelofen in Zirkoniumdioxyd übergeführt und als solches zur Auswaage gebracht. — Beleganalysen zeigen befriedigende Ergebnisse.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 252—254 (1959). Titanium Metals Corp. of America, Henderson, Nev. (USA). H. Zimmer

Eisen, Stahl. *Für die Bestimmung von Aluminium (0,01—6%) in Stählen und hochwarmfesten Legierungen* führen H. Zibulsky, M. F. Slowinski und J. A. White[1] zunächst eine Kupferron-Chloroformtrennung durch und extrahieren dann das Aluminium mit 8-Hydroxychinolin. Für höhere Al-Gehalte wird nicht — wie üblich — im Gebiet zwischen 380 und 410 mμ, sondern bei 425 mμ photometriert. In einer Legierung mit 7% Al konnte so der Al-Gehalt auf 0,05% Al genau bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Man löst 100 mg Probegut in 15 ml Salzsäure (D 1,18) und fügt zur Lösung der Carbide einige Tropfen Salpetersäure (D 1,42). Nach dem Lösen versetzt man mit 15 ml 70%iger Perchlorsäure und bringt zur Chromoxydation zum Rauchen. Mit 50 ml Wasser wird gekocht, bis alle Salze gelöst sind. Falls die Lösung nicht klar ist, wird filtriert und das Filter mit 10%iger Salzsäure nachgewaschen. Dann füllt man auf 200 ml auf, überführt einen aliquoten Teil in einen 250 ml-Schütteltrichter und gibt 10 ml 10%ige Perchlorsäure und 1 ml Kupferronlösung (6 g/100 ml Wasser) unter jeweiligem Umschütteln zu. Mit 20 ml Chloroform wird 2 min kräftig geschüttelt, die Chloroformschicht abgenommen und erneut extrahiert. Zur wäßrigen Phase gibt man 2 ml 10%ige Ammoniumtartratlösung (Pipette) und 10 ml gesätt. Natriumsulfitlösung und rührt um. Nach 3 min fügt man 10 ml 10%ige Natriumcyanidlösung zu und stellt den pH-Wert mit Reagenspapier auf etwa 9 ein. Zur Stabilisierung werden 5 ml einer 1:1 mit Wasser verd. Butylcellosolve-Lösung (Butylglykol) zugegeben. Dann schüttelt man 3 min lang mit 20 ml 8-Hydroxychinolinlösung (20 g/l Chloroform), wiederholt die Extraktion 2mal mit je 10 ml, vereinigt die Extrakte und füllt auf 100 ml mit Chloroform auf. Man photometriert gegen eine alle Reagentien enthaltende Blindlösung.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 280—281 (1959). Austenal Inc., Dover, N. J. (USA). S. Eckhard

Zur spektralphotometrischen Bestimmung des Chroms in Eisen und Stahl entfernen T. Nozaki und K. Ueno[1] störendes Mangan durch Ionenaustausch. Die Lösung der Probe wird eingedampft und mit 2 ml 25%iger Schwefelsäure wiederum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 2 ml 25%iger Schwefelsäure aufgenommen und noch einmal bis zum Rauchen erhitzt. Nach dem Erkalten werden

10 ml Wasser, 1 ml 0,01 n Silbernitratlösung und 1 ml 15%ige Ammoniumpersulfatlösung zugefügt. In der 2 min lang gekochten und auf 25 ml aufgefüllten Mischung wird das gebildete Chromat bei 350 mμ gemessen. — Durch Anionenaustausch an Dowex 1 wird das Chromat durch 10,5 n Salzsäure von Eisen(III) getrennt. Bei Gegenwart von Nickel und Vanadium muß eine Korrektur angebracht werden, die aber ziemlich klein ist. Bei Anwesenheit von Mangan in einer Menge, die kleiner als diejenige des Chroms ist, können beide Metalle nebeneinander bestimmt werden bei Berücksichtigung der Beziehung $D_{Mn\,350} = 0{,}519\ D_{Mn\,545}$. Hierin sind $D_{Mn\,350}$ bzw. $D_{Mn\,545}$ die Lichtabsorptionswerte für 350 mμ bzw. 545 mμ. Bei Gegenwart großer Mengen von Mangan (und Nickel) wird eine Trennung durch Kationenaustausch ausgeführt. Es wird Dowex 50 in NH_4-Form benutzt. Die größte Menge des Chroms [doch wohl als Chrom(III) vor der Oxydation mit Persulfat? Ref.] wird durch 0,5 m Ammoniumacetatlösung eluiert. Mangan und Nickel werden mittels 2 m Ammoniumacetatlösung freigemacht, und ein kleiner Rest des Chroms kann durch 4 n Salzsäure abgelöst werden. Einige Analysenergebnisse zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Jap. Analyst 8, 185—190 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ehime Univ. und Kyushu Univ. (Japan). R. Klement

Unbekannte Chloritmineralproben können nach W. M. Tuddenham und R. J. P. Lyon[1] allein auf Grund einer IR-Analyse klassifiziert werden. Aus dem Vergleich der IR-Absorptionsspektren mit den chemischen Analysen von 21 Chloriten und verwandten Mineralien ergibt sich, daß aus den Spektraldaten sowohl der Grad des Ersatzes von Silicium durch Al (Y-Zahl) als auch der Gesamteisengehalt abgeschätzt werden kann. Ebenso läßt sich der Strukturtyp aus den IR-Spektren ableiten, wobei man zwischen normalen Strukturen (mit abwechselnden Schichten vom Glimmer- und Brucittyp, 14 Å Schichtebenenabstand) und Strukturen des Kaolinit-Typs (7 Å) unterscheidet. Y-Werte $> 1{,}2$ deuten möglicherweise auf Übergangsstrukturen hin. Die Spektren werden mit Kaliumbromidpreßlingen, die 0,25% der unter Alkohol vermahlenen Mineralproben enthalten, aufgenommen (Perkin-Elmer, Modell 21 mit Steinsalzoptik).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 377—380 (1959). Kennecott Res. Center, Salt Lake City, Utah (USA). E. Bankmann

Über die spektralanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Wolframiten berichten K. Rossmanith und Z. G. Hanna[1]. Da die Wolframitmineralien recht kompliziert zusammengesetzt sind und naßchemisch nur mit großen Schwierigkeiten analysiert werden können, erweist sich die spektrochemische Bestimmung ihrer Nebenbestandteile Mo, Sn, As, P, Pb, Co und Ni neben den Hauptbestandteilen W und Fe als besonders wichtig. Zur Analyse werden die Wolframitmineralien fein pulverisiert und im Gewichtsverhältnis 3:1 mit Ammoniumchlorid vermischt. Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß das an und für sich im Analysenmaterial immer in annähernd gleicher Konzentration vorhandene Wolfram als Bezugselement ungeeignet ist, fixieren die Verff. Silbernitrat durch 6stündiges Erhitzen auf 500° C auf reinem Wolframit und gewinnen so ein Wolframitpulver mit 8% Silber, welches den Proben zugesetzt wird, so daß dann Ag als Bezugselement dienen kann. Das pulverisierte Analysenmaterial wird aus der Bohrung einer als Anode geschalteten Träger-Kohlenelektrode RW III von Ringsdorff von 5 mm ⌀ mit Kohlengegenelektrode bei einem Elektrodenabstand von 4 mm im Gleichstromdauerbogen von 220 V, 6 Amp. und 35 Ω Vorwiderstand verdampft und angeregt. Zur Aufnahme dient ein Hilger-Littrow-Spektrograph E 478 mit Quarzoptik, Zwischenabbildung auf einer verstellbaren Blende und Abbildung „auf dem

Kollimator" mit Perutz-Gelbplatten 9 × 24. Folgende Analysenlinien werden verwendet: Co I 3453,50, Ni I 3414,78, Cu I 3273,96, V I 3185,39, Sn I 3175,01, Cr II 2849,83, Mo I 3170,34, Pb I 2614,17, As I 2860,45, P I 2553,28. Zur quantitativen Analyse werden Testsubstanzen synthetisch aus den Oxyden von Co, Ni, Cr, Cu, Sn, Mo, Pb, As sowie Ammoniumvanadat und Magnesiumpyrophosphat mit gereinigtem $FeWO_4$ in Pulverform verrieben. Silber wird in der oben angegebenen Weise als Bezugselement zugefügt. Die Auswertung erfolgt über Eichkurven, für die einige gut mit Meßpunkten belegte Beispiele gegeben werden. Die Nachweisgrenzen liegen mit durchschnittlich 1 bis 0,01% oder 0,001% durchaus befriedigend. Lediglich die Nachweisgrenze des Arsens mit 0,1% ist nicht ausreichend, und die Bestimmung von Phosphor ist auf der Grundlage der Linie P I 2553,28 noch nicht gelungen.

[1] Mh. Chem. **90**, 76—85 (1959). Univ. Wien (Österreich). J. VAN CALKER

Spektralanalyse von Dolomiten. B. TUCHOŁKA-SZMEJA[1] beschreibt ein Verfahren zur Nebeneinanderbestimmung von Si, Al, Fe, Mg, Ca, Mn und Ti in Dolomiten mit Nickel als innerem Standard. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Dolomitprobe wird in einer Achatschale mit der 5fachen Menge von metallischem Nickel gut verrieben. Aus dem Gemisch werden unter einem Druck von 14 t/cm² 3 Pastillen von je 0,5 g gepreßt; eine von ihnen wird in die untere hohle Cu-Elektrode eingebracht. Obere Elektrode (im Abstand von 1 mm) ist eine Kohlenelektrode (zylindrische Form, am oberen Ende in eine kleine Säule verengt). Zur Anregung dient ein Feußner-Funkengenerator (9300 V; 6000 pF; L = 0,8 mH). Das Spektrum aller anwesenden Elemente wird durch den 0,01 mm-Spalt des Zeiß-Spektrographen Q 24 aufgenommen. Auf die gleiche Platte werden Spektren von 5 Standardproben (natürlich vorkommende Dolomite von vorher auf chemischem Wege genau ermittelter Zusammensetzung) aufgenommen. Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor, daß die Eichkurven für Si (beim 0,9 bis 9,2%igen SiO_2-Gehalt), Al (0,3—4,3% Al_2O_3), Fe (0,4—4,4% Fe_2O_3), Ca (26,0 bis 31,0% CaO), Mg (10,0—21,0% MgO), Mn (0,03—0,55% MnO) und Ti (0,04—0,12% TiO_2) angenähert gerade sind und daß die genannten Elemente keine gegenseitige Beeinflussung der Intensität der analytischen Linien aufweisen. Die beobachteten Abweichungen der Resultate liegen für Mg, Ca, Si und Mn in den Grenzen der spektralanalytischen Verfahren. Ein mehr als der > 39,1%ige Gehalt an CaO in den Proben hat als Folge die Erniedrigung der Ergebnisse für Si und Al zur Folge. Eisen, Mangan und Titan können dagegen bis zu 49%igem CaO-Gehalt der untersuchten Probe ohne Störung bestimmt werden. — Die Richtigkeit der Ca-Bestimmung hängt wesentlich von dem bei der Pressung der Dolomit-Nickelpastillen benutztem Druck ab. Für das beschriebene Bestimmungsverfahren benötigt man 5mal kürzere Zeit bei der Durchführung als für die rein chemische Analyse von Dolomiten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 761—773 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. feuerfeste Steine, Gliwice (Polen). M. HŘIVNÁČ

Für eine schnelle Bestimmung von Chlorid in Sand und anderen festen Stoffen trennt J. W. ROBINSON[1] das Chlorid durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Salpetersäure ab, fängt das gebildete HCl-Gas in Sodalösung oder Wasser auf und bestimmt es potentiometrisch mit $AgNO_3$ oder colorimetrisch. — *Arbeitsweise.* Bei einem Cl^--Gehalt von etwa 0,5% wägt man 1 g Substanz in ein Porzellanschiffchen ein, bringt dieses in ein verschließbares und teilweise durch einen Ofen führendes Rohr, in dessen nicht heizbaren Teil ein Tropftrichter führt. Hinter dem Ofen führt das Rohr in ein Absorptionsgefäß für HCl. Man leitet N_2 mit 1 l/min durch die Apparatur, läßt eine Mischung aus konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure (9:1) auf die Substanz tropfen, bis die ganze Probe durchfeuchtet ist, schiebt das

Schiffchen mit Hilfe eines durch die Apparatur geführten Stabes in den Ofen, heizt 15 min auf 310° C und sammelt das entweichende HCl-Gas in einem U-Rohr in 100 ml 2%iger Sodalösung oder Wasser. Man stellt mit Salpetersäure in dieser Lösung p_H 2 ein, versetzt mit einem gleichen Volumen Aceton und titriert Cl^- potentiometrisch mit 0,0282 n $AgNO_3$-Lösung. Bei sehr geringen Cl^--Gehalten fügt man vor der Titration 1 mg Cl^- hinzu und subtrahiert den Wert später wieder oder bestimmt den sehr geringen Cl^--Gehalt colorimetrisch unter Verwendung von $Hg(SCN)_2$ und $FeNH_4(SO_4)_2$.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 256—258 (1959). Esso Standard Oil Comp., Baton Rouge, La. (USA). HILDEGARD PLUSKAL

Die Bestimmung des Magnesiumanteils in schwefelsaurer Kalimagnesia nach verschiedenen Methoden wird von R. DÖRR[1] kritisch überprüft. Es sind dies die alkalimetrische Titration, die Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat mit Zusatz von Citronensäure zur Maskierung von Eisen und vorheriger Fällung von Calcium als Oxalat sowie die komplexometrische Titration. Nimmt man die gravimetrischen Werte als Vergleichsbasis, dann sind die Ergebnisse sowohl mit der alkalimetrischen als auch mit der komplexometrischen Methode um etwa 1% relativ zu niedrig. Verf. schlägt vor, die Probe nicht in Wasser, sondern in Salzsäure (5 g Probe + 25 ml konz. Salzsäure $^1/_2$ Std kochen und mit Wasser auffüllen auf 250 ml) zu lösen. Die Werte liegen dadurch allgemein höher. Die etwas umständliche und schwierige alkalimetrische Gehaltsermittlung scheidet hier aus. Es wird empfohlen, das Magnesium in schwefelsaurer Kalimagnesia nur noch aus salzsaurer Lösung gravimetrisch zu bestimmen. Bei geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit der Werte ist die einfache komplexometrische Methode mit Eriochromschwarz T als Indicator der bisher empfohlenen alkalimetrischen Titration vorzuziehen.

[1] Landwirtschaftl. Forsch. **11**, 245—249 (1959). Inst. Pflanzenernährungslehre u. Bodenbiologie, Landw. Hochschule Hohenheim. E. BANKMANN

Spektrographische Bestimmung von Aluminium, Eisen, Kalium und Silicium in Wolframoxyd. T. J. VELEKER und R. DYCK[1] führen die Bestimmung von Al, Fe und Si im Funken zwischen Graphitelektroden, die von Kalium im Lichtbogen zwischen Messingelektroden durch. Die Probe (W_4O_{11}) wird durch einstündiges Erhitzen auf 750° C zu WO_3 oxydiert und dieses mit reinem Graphitpulver und reinem, wasserfreiem Natriumwolframat, welches die Bildung von Wolframcarbid während des Abfunkens vermindert, im Verhältnis 1:1:0,25 gemischt. Das Pulver wird zu Pastillen von etwa 180 mg Gewicht gepreßt. Für die Kaliumbestimmung werden 600 mg des durch Oxydation erhaltenen Wolframtrioxyds mit 100 mg Li_2SO_4 gemischt und einem Lichtbogen von 2200 V und 6 A 60 sec lang ausgesetzt. — Um Vergleichsproben bekannten Gehalts darzustellen, wird das blaue Oxyd mit Lösungen von Eisen, Aluminium, Silicium und Kalium getränkt und bei 750° C oxydiert. Aus diesen Vergleichsproben mit 0,15% Al; 0,10% Fe; 0,47% Si und 0,32% K können durch Verreiben mit Wolframoxyd Mischungen mit geringerem Gehalt an diesen Elementen erhalten werden. Als Vergleichslinien werden die Wolframlinien 3092,285 Å; 2601,433 Å und 2504,527 Å und die Lithiumlinie 8126,52 Å verwendet. Für die Analyse dienen die Linien Al 3092,713 Å; Fe 2599,396 Å; Si 2506,899 Å und K 7664,907 Å. — Das Verfahren dient zur Betriebskontrolle bei der Gewinnung von Wolframdrähten und -stäben; es lassen sich 0,005—0,15% Al; 0,008—0,1% Fe; 0,025—0,35% K und 0,02—0,50% Si bestimmen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 387—390 (1959). Sylvania Electric Products Inc., Towanda, Pa. (USA). G. DENK

Bodenuntersuchung. *Spurenelemente* bestimmt J. V. Peive[1] nach einschlägigen colorimetrischen Methoden mit Hilfe speziell angefertigter farbiger Celluloidstreifen in einem tragbaren Gerät. Die Genauigkeit dieser Feldmethode beträgt $\pm$ 6—10%. — *Arbeitsweise.* Zur *Kupfer- und Zinkbestimmung* läßt man 25 ml 1 n Salzsäure 30 min auf je 5 g Boden einwirken und färbt im Filtrat mit Dithizon an. Ablesemöglichkeit auf der Celluloidskala ist für Kupfer 0,5 mg, für Zink 0,25 mg, maximaler Fehler für Kupfer 0,25, für Zink 0,125 mg. Für die *Manganbestimmung* extrahiert man 5 g Boden mit 25 ml 0,1 n Schwefelsäure 30 min lang, überführt in Permanganat und mißt die Färbung mit der Ablesegenauigkeit von 1 μg und einem maximalen Fehler von 0,5 μg. *Kobalt* bestimmt man im 30 min-Extrakt von 10 g Boden und 50 ml 1 n Salpetersäure mit Nitroso R-Salz bei Ablesemöglichkeit auf 1 μg genau mit einem Fehler von 0,5 μg. Für die *Molybdänbestimmung* extrahiert man 10 g Boden mit 50 ml Oxalsäure-Ammoniumoxalatpuffer vom p_H-Wert 3 in 30 min und färbt nach Reduktion mit Rhodanid an. Man kann 0,2 μg ablesen mit einem Fehler von 0,1 μg. Zur *Borbestimmung* behandelt man 10 g Boden 5 min mit 30 ml kochendem Wasser, färbt mit Chinalizarin an und erhält bei einer Ablesegenauigkeit von 0,5 μg einen Fehler von 0,25 μg.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 84, 231—237 (1959). Akad. Wiss. Latvian SSR, Riga. W. Grütz

Zur Analyse des wäßrigen Bodenauszuges empfiehlt L. Rédly[1] statt der langwierigen klassischen Analysenmethoden neuere Verfahren. Die Calciumbestimmung wird in alkalischer Lösung bei p_H 11—12 in Gegenwart von Murexid mit 0,01 n ÄDTA-Maßlösung ausgeführt. Ein anderer Lösungsanteil, mit Ammoniak und Ammoniumfluorid auf p_H 9—10 gepuffert, dient zur Bestimmung des gesamten Calciums und Magnesiums durch Titration gegen Eriochromschwarz T, woraus die Differenz zur ersten Messung die Menge des Magnesiums ergibt. Die Sulfatbestimmung geschieht nach Zugabe einer bekannten Menge 0,02 n Bariumchloridlösung. Es wird ein Anteil der Bodenlösung mit gemessener Bariumchloridlösung versetzt, auf p_H 9—10 wie oben gepuffert und nach Zugabe von Eriochromschwarz T mit ÄDTA-Maßlösung titriert. Man erhält so die Gesamtmenge Calcium, Magnesium und Barium. Die Bariumchloridlösung wird ebenso titriert, und so ergibt sich als Differenz die dem Barium äquivalente Menge von Sulfat. Zur Bestimmung der Alkalität und des Chloridgehaltes von stark gefärbten Bodenauszügen, werden potentiometrische Verfahren angegeben. Zur Messung der Alkalität werden eine Glas- und eine Kalomelelektrode und 0,01 n Schwefelsäure verwendet. Die Chloridbestimmung mit Silbernitrat-Maßlösung geschieht mit einem Silber-Kalomelelektrodenpaar. Die Endpunkte werden aus den Differenzialkurven entnommen.

[1] Agrokém. és Talajtan 7, 271—280 (1958). [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Agrochem. Forsch.-Inst., Budapest (Ungarn). J. Plank

Eine schnelle nephelometrische Methode zur Schwefelbestimmung in Boden und Pflanze. B. Butters und E. M. Chenery[1] verändern das Verfahren von L. Chesnin und C. H. Yien[2], oxydieren die organische Substanz und den gebundenen Schwefel mit Magnesiumnitrat und messen die Trübung von Bariumsulfat. — *Arbeitsweise.* Man stellt zunächst in 50 ml-Meßkolben Standardlösungen von 100, 200—700 und 900 μg Schwefelgehalt aus einer Magnesiumsulfatlösung her, die 50 μg Schwefel/ml enthält (0,3844 g Magnesiumsulfat · 7 H_2O in 1 l Wasser). Die Lösungen versetzt man mit je 5 ml 50%iger Essigsäure, 5 ml 25%iger Salpetersäure und 1 ml Orthophosphorsäure und verdünnt auf etwa 48 ml. Dann fügt man 1 g Bariumchloridkristalle (1 mm-Sieb) hinzu ohne umzurühren, wartet 10 min, schüttelt 2mal und nach wiederum 5 min 10mal, fügt 1 ml Acacia-Gummilösung [5 g

Acacia-Gummi in 1 l heißem Wasser gelöst und heiß filtriert (Whatman Nr. 42)] zu, füllt auf 50 ml auf, schüttelt noch 2mal um und wartet $1^1/_2$ Std. Dann schüttelt man noch 10 mal und mißt die Trübung bei 490 mμ. Die Beziehung zwischen Trübung und Schwefelgehalt ist linear. — *Schwefelbestimmung im Boden.* Zu 1 g Boden gibt man im Becherglas 2 ml klare Magnesiumnitratlösung (25 g Magnesium werden in 400 ml Salpetersäure p.a. aufgelöst, und die Lösung wird nach Zugabe weiterer 40 ml Salpetersäure auf 500 ml verdünnt). Man verdampft bei 70° C zur Trockne, glüht bei 300° C über Nacht, nimmt den Rückstand mit 5 ml 31,2%iger Salpetersäure auf und erhitzt $2^1/_2$ Std im abgedeckten Becherglas auf dem Wasserbad, ohne daß Salpetersäure verloren geht. Nach dem Abkühlen füllt man die Suspension im 50 ml-Meßkolben auf und filtriert (Whatmann Nr. 42). 40 ml Filtrat gibt man in einen weiteren 50 ml-Meßkolben, fügt dieselben Mengen Essigsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure wie beim Ansetzen der Standardlösungen zu, erzeugt mit Bariumchlorid die Trübung und mißt bei 490 mμ. — *Schwefelbestimmung in Pflanzenmaterial.* Zu 0,2 g feingemahlenem Pflanzenmaterial gibt man 2 ml rauchende Salpetersäure und läßt im abgedeckten Becherglas über Nacht stehen. Man trocknet dann auf dem Dampfbad ein, fügt 2 ml Magnesiumnitratlösung wie oben zu, trocknet wiederum ein und glüht bei 450° C über Nacht. Die Asche löst man mit 5 ml 25%iger Salpetersäure, füllt im 50 ml-Meßkolben auf und filtriert (Whatman Nr. 42). 20 ml des Filtrates füllt man in einen weiteren 50 ml-Meßkolben und fügt Essigsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure wie oben zu und erzeugt die Bariumsulfattrübung wie beschrieben. — Die zur Prüfung der Methode zugefügten Mengen an Sulfat und Methionin wurden innerhalb der Fehlergrenzen wiedergefunden. Der mittlere Variationskoeffizient betrug für Bodenuntersuchung 3,1% für Pflanzenanalyse 1,7%.

[1] Analyst **84**, 239—245 (1959). Kawanda Res. Stat., Kampala, Uganda (Südafrika). — [2] Proc. Soil Sci. Soc. Amer. **15**, 149 (1950). W. Grütz

Bestimmung von Chlor in Viehfutter und Stallmist. Die Chloridbestimmung nach der Nitrobenzolmodifikation der Volhardschen Methode erfordert farblose, klare Lösungen, wenn sie gute Ergebnisse zeigen soll. Die üblichen Methoden zur Klärung von Filtraten versagen jedoch bei gefärbten Lösungen und Lösungen, die Milcheiweiß enthalten (Molkenpulver) sowie bei organischem Dünger, und man erhält unbrauchbare Filtrate. Deshalb schlagen W. A. C. Campen und A. M. J. Sledsens[1] folgende *Arbeitsweise zur Klärung trüber und gefärbter Filtrate* vor: 5 g des Untersuchungsmaterials werden mit 1 g Norit und etwa 450 ml Wasser von 20° C in einen 500 ml-Stohmann-Kolben gegeben. Man fügt 5 ml Carrez I-Lösung und nach Umschwenken 5 ml Carrez II-Lösung zu, schüttelt $^1/_2$ Std mechanisch, füllt auf 500 ml auf und filtriert. — Die in diesen Filtraten erhaltenen Chlorwerte werden mit solchen, die man nach Klärung durch Verkohlen mit Soda erhält, verglichen. Die Ergebnisse sind, wie an Beleganalysen ausgewiesen wird, gleich gut. Die vorgeschlagene Methode bietet jedoch den Vorteil, daß man bei Anwesenheit von viel organisch gebundenem Chlor ausschließlich das Chlorion als Chlorid bestimmen kann, während beim Verkohlen mit Soda das organisch gebundene Chlor ganz oder zumindestens teilweise miterfaßt wird. — Sind Schleimstoffe, wie etwa Leinmehl, vorhanden, so verfährt man zunächst wie oben, filtriert aber nach dem Auffüllen nicht, sondern läßt absitzen oder zentrifugiert. 100 ml der überstehenden Lösung werden in einen 200 ml-Meßkolben gebracht, mit Aceton vermischt, damit aufgefüllt und dann filtriert. Die Filtration geht dann schnell vonstatten und ergibt ein klares Filtrat.

[1] Chem. Weekbl. **55**, 60 (1959). [Holländisch]. Reichslandwirtschaftsuntersuch.-Station Maastricht (Holland). Margot Zimmermann

Eine Methode zur Prüfung des Vorkommens von Spaltprodukten der Phytinsäure in Sämereien, Getreideprodukten und Weizenmaische geben J. Schormüller, G. Würdig und G. Bressau[1] an. Die zuvor[2] von den Autoren angegebene Methode der papierchromatographischen Trennung von Phytinphosphorsäureestern (Phosphorsäureester des Inosits) kann wegen Verdrängungseffekten, verursacht durch Kohlenhydrate, hier nicht ohne weiteres angewandt werden. Nach folgenden Verfahren kann die Phosphorfraktion von den störenden Begleitsubstanzen getrennt werden. — *Arbeitsweise.* 15 g Weizenkleie oder 30 g Weizenkeime werden mit 100 ml 2,5%iger Trichloressigsäure oder 100 ml 0,1 n Salzsäure 2 Std intensiv geschüttelt, dann wird bei 18000 U/min zentrifugiert und 7—10 ml des fast klaren Zentrifugats werden in einen Scheidetrichter pipettiert. Der Scheidetrichter wird auf eine 1 · 10 cm Säule von Dowex 2 (Cl^-, 20—50 mesh) aufgesetzt, das durch Behandlung mit 0,2 n Natronlauge in die OH^--Form und dann mit 0,2 n Essigsäure in die CH_3COO^--Form übergeführt worden war. Der Extrakt wird im Verlauf 1 Std aufgegeben und reichlich mit Wasser nachgewaschen. Am Harz sind die Anionen der Phosphorsäure, der Phosphorsäureester, CCl_3COO^-- und Cl -Ionen fixiert. Man wäscht mit 50 ml 0,2 n Essigsäure zur Elution etwa fixierter saurer Aminosäuren und Uronsäuren, spült mit reichlich Wasser nach, verdrängt dann die Fraktion der Phosphorsäureester durch 1 n Salzsäure und erhält nach 2 ml Vorlauf die Hauptmenge der P-Fraktion in den folgenden 10—15 ml Eluat. Dieses wird im Vakuumexsiccator über NaOH bei Zimmertemperatur eingedampft, der Rückstand je nach Konzentration der P-Ester in einigen Millilitern Wasser aufgenommen und das Konzentrat nach[2] papierchromatographisch untersucht. — Nasses, gequollenes Getreide wurde wie folgt eingewogen: Die Proben wurden mit Filterpapier oberflächlich getrocknet, davon je 40—70 g in Erlenmeyer-Kölbchen mit 200 ml Wasser nach Zusatz von 1 Tr. Octylalkohol homogenisiert. Der Brei wurde in einen 500 ml-Meßkolben übergeführt, mit 25 ml konz. Salzsäure versetzt und zur Marke aufgefüllt. Unter dauerndem Schwenken wurden 50 ml abpipettiert und in einem 100 ml-Meßkolben 3 Std geschüttelt. Dann wurde nach Carrez geklärt und wie angegeben fortgefahren. Zur Ermittlung des Wassergehaltes wurde das oberflächlich getrocknete Getreide bei 105° C vorgetrocknet, (E_1; A_2) anschließend gemahlen, davon 5 g bei 105° C zur Gewichtskonstanz getrocknet (E_2; A_2). Wassergehalt: Prozent $H_2O = \left(1 - \frac{A_1 A_2}{E_1 E_2}\right) 100$ (A_1, A_2: Auswaagen, E_1, E_2: Einwaagen). — Es konnte gezeigt werden, daß im Getreide normalerweise keine Abbauprodukte der Phytinsäure vorkommen. Im Verlauf der Weizenmälzerei jedoch wird Phytin zu etwa 30% gespalten, und zwar bis zu Inosit und Phosphorsäure. Andere Spaltprodukte reichern sich nicht wesentlich an. Beim Maischprozeß wird nochmals ein beträchtlicher Teil des Phytins abgebaut. Dabei tritt neben Phosphorsäure und Inosit vor allem Inositmonophosphorsäure auf.

[1] Z. Lebensmitt.-Unters. u. Forsch. **109**, 297—301 (1959). Inst. Lebensmittelchemie u. -technologie, Techn. Univ. Berlin. — [2] Schormüller, J., u. G. Würdig: Z. Lebensmitt.-Unters. u. -Forsch. **105**, 397 (1957); vgl. diese Z. **160**, 386 (1958).

W. Dewald

Über die Sauerstoffbestimmung und ihre Anwendung in der Brennstoffanalytik berichten W. Radmacher und A. Hoverath[1]. Verff. haben ihre auf der Grundlage des Schütze-Unterzaucher-Verfahrens entwickelte Arbeitsweise für die Ermittlung des Sauerstoffgehaltes organischer Substanzen[2] nunmehr auf *Steinkohle* angewendet. Um die störende Beeinflussung durch die mineralischen Begleitstoffe auszuschalten, wird eine Entmineralisierung der Kohle mittels Flußsäure-Salzsäure nach dem

Verfahren von W. Radmacher und P. Mohrhauer[3] vorgenommen. Von der entmineralisierten Probe werden etwa 60 mg in einer speziellen Trockenapparatur im Stickstoffstrom bei 125° C getrocknet und anschließend in der Sauerstoffbestimmungsapparatur (genaue Beschreibung der Apparaturen im Original) bei 1050° C pyrolisiert. Durch Absorption des gebildeten Kohlenmonoxyds in Anhydrojodsäure ist eine kombinierte maßanalytische und gravimetrische Bestimmung möglich. Nach diesem direkten Sauerstoffbestimmungsverfahren wurde eine größere Anzahl von Ruhrkohlen untersucht und die Sauerstoffaufnahmefähigkeit von Kohlen verschiedener Inkohlungsgrade festgestellt. Weiterhin wurden an oxydierten Kohlen die Veränderungen der Kohleneigenschaften ermittelt. Die Untersuchungen erstreckten sich auf den Gehalt der Kohle an flüchtigen Bestandteilen, das Wasseraufnahmevermögen, den Heizwert sowie die Kokungs- und Backeigenschaften. Die oxydationshemmende Wirkung von Ammoniak wurde an Hand einiger Beispiele nachgewiesen. Einzelheiten sind der mit 12 Abbildungen versehenen Originalarbeit zu entnehmen.

[1] Brennstoff-Chem. **40**, 97—104 (1959). Brennstoffchem. Inst., Ruhrkohlen-Beratung GmbH, Essen. — [2] Diese Z. **167**, 336 (1959). — [3] Brennstoff-Chem. **37**, 353 (1956). H. Garschagen

Zur Feuchtigkeitsbestimmung in Stein- und Braunkohle, Sand, Holz und Salzen verwendet W. Kühn[1] die Abbremsung schneller Neutronen durch elastische Streuung an den Wasserstoffatomen des Wassers der Probe. Als Neutronenquelle benutzt der Verf. eine 10 m Curie Radium-Beryllium-Mischung mit einer Neutronenausbeute von etwa $1{,}5 \cdot 10^5$ Neutronen/sec und einer Maximalenergie von 13 MeV sowie einer mittleren Energie von 5 MeV. Die Neutronenquelle ist auf der einen Seite eines Aluminiumrohres von 5 cm ⌀ angebracht, während das Zählrohr für langsame Neutronen sich auf der gegenüberliegenden Seite des Rohres, in das die Probe eingeführt wird, befindet. Das Zählrohr ist mit BF_3 von 400 mm Hg Druck gefüllt, wobei ein an Bor-10 angereichertes BF_3 wegen des hohen Wirkungsquerschnittes von 3990 barn des ^{10}B für langsame Neutronen zur Verwendung kommt. Im Zählrohr werden hauptsächlich durch Kernreaktionen zwischen ^{10}B und langsamen Neutronen ausgelöste α-Teilchen von etwa 2,5 MeV gezählt. Die störende γ-Strahlung der Quelle läßt sich bei der Zählung durch eine Eingangsschwelle von 1 mV im Proportionalverstärker der benutzten Meßeinrichtung unterdrücken. — Durch Einschluß der Ra-Be-Quelle in einen Paraffinblock werden die Neutronen schon vor dem Durchgang durch die Probe etwas verlangsamt und so die Empfindlichkeit der Messung gesteigert. Bei Substanzen, die mit Wasser stark quellen (z. B. $NaHCO_3$ oder Weizen) muß die Dichteabnahme berücksichtigt werden, um Fehlmessungen des Wassergehaltes zu vermeiden.

[1] Atompraxis **5**, 133—137 (1959). Isotopen-Institut, Wildbad/Schwarzwald.
Klaus Brodersen

Zur besseren Kennzeichnung von Kohlenwasserstoff-Wachsen bestimmt G. Titschak[1] die darin enthaltenen n-Paraffine mit Hilfe der Antimonpentachlorid-Methode von W. Leithe[2], die darauf beruht, daß n-Paraffine von Antimonpentachlorid nicht angegriffen werden, während Isoparaffine, Olefine, Aromaten und substituierte Cycloparaffine mit Antimonpentachlorid teerartige Reaktionsprodukte ergeben, die in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich sind. Schüttelt man nun das Reaktionsgemisch mit Tetrachlorkohlenstoff aus, so gehen nur die n-Paraffine in Lösung. Der Gehalt an n-Paraffinen wird sodann durch Dichtemessung bestimmt. Die Methode läßt sich für die Kohlenwasserstoffwachse anwenden, die bei 20° C hinreichend in Tetrachlorkohlenstoff löslich sind. Bei der Untersuchung von Mikrowachsen und Ozokeriten kann ein Teil der hochschmelzenden n-Paraffine aus der Tetrachlorkohlenstofflösung wieder ausfallen. Dies wird vermieden, wenn man zur

Abtrennung einen Scheidetrichter mit Doppelmantel verwendet, der mit Wasser von 40° C beschickt ist. Die Dichte dieser Lösungen wird dann bei 25 oder 30° C bestimmt. — *Arbeitsweise.* 1 g Probe wird in einem Acetylierkolben von 125 ml Inhalt in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 5 ml frisch dest. Antimonpentachlorid versetzt und unter Rückfluß 3 Std auf 40° C erwärmt. Dann werden durch den Kühler genau 25 ml Tetrachlorkohlenstoff zugegeben, es wird vorsichtig umgeschüttelt und die klare Lösung in einen Scheidetrichter abgegossen, in dem sich 100 ml verd. Salzsäure (2:1) befinden. Man schüttelt 2 min kräftig durch und filtriert die Lösung über ein Wattefilter in ein Pyknometer. Die Dichte der Lösung, die die n-Paraffine enthält, wird bei 20° C bestimmt. Die Berechnung erfolgt nach der Formel: Prozent n-Paraffin $= 30 \cdot (d_{T_1} - d_{T_2}) \cdot 100/(d_{T_2}/d_P - 1) \cdot$ Einwaage. Darin bedeuten: d_{T_1} die im Pyknometer bei 20° C bestimmte Dichte des verwendeten Tetrachlorkohlenstoffs, d_{T_2} die Dichte der Tetrachlorkohlenstofflösung, die die n-Paraffine enthält; d_P: die Dichte des n-Paraffins in Tetrachlorkohlenstoff bei der angegebenen Konzentration und 20° C. Diese beträgt bei Kohlenwasserstoffwachsen 0,7865, bei hochmolekularen Mikrowachsen 0,795.

[1] Fette u. Seifen **61**, 23—30 (1959). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 493 (1951); vgl. diese Z. **135**, 149 (1952). G. Kainz

Anwendung der optischen Mikroskopie zur Kontrolle und Prüfung der Schmierfette. B. Bernelin[1] zeigt an Beispielen, daß die Beobachtung unter dem Mikroskop mit Zuhilfenahme des Phasenkontrastverfahrens bei der Bewertung der Schmiermittel gute Dienste leisten kann (32 Mikroaufnahmen).

[1] Chim. analytique **41**, 89—93, 137—146 (1959). Inst. Français du Petrol. A. Kurtenacker

Über den Stand der Prüfung von Schmierölen nach physikalischen und chemischen Untersuchungsverfahren berichtet H. W. Thoenes[1]. Dabei werden die zur Kontrolle der Eigenschaften von Schmierölen notwendigen Methoden kritisch geschildert. Es handelt sich dabei um: die Viscosität, Viscositäts-Temperaturverhalten, Kälteverfahren, Alterungsbeständigkeit (Alterungszustand), Schaumbildung (Luftabgabevermögen), Emulsionsneigung (Wasserabscheidevermögen), Verkokungsneigung, Verdampfbarkeit, Korrosionsschutzwirkung und die Brandfestigkeit.

[1] Brennstoff-Chem. **40**, 123—128 (1959). Techn. Überwachungs-Verein Essen e.V., Essen. D. Jentzsch

Um den Sulfatgehalt von Reinigungsmitteln flammenphotometrisch bestimmen zu können, lösen D. C. Cullum und D. B. Thomas[1] 2 g Pulver in 100 ml Wasser, geben 25 ml konz. Salzsäure zu und extrahieren die oberflächenaktiven Bestandteile und die Additive mit 4 mal je 100 ml Diäthyläther. Die wäßrige Phase wird dann auf 250 ml aufgefüllt. Zu 5 ml dieser Verdünnung gibt man 5 ml einer 1%igen Bariumchloridlösung und zentrifugiert. Der Niederschlag wird nochmals in 10 ml Wasser suspendiert und zentrifugiert. Anschließend dispergiert man den Niederschlag mit 10 ml einer 1%igen Stärkelösung (als Dispergierhilfsmittel) und mißt mit einem E.E.L.-Flammenphotometer mit Filter Wratten Nr. 65A (oder 77) die Bariumintensität der Suspension in einer Leuchtgas-Luftflamme gegen eine 1%ige Stärkelösung. Aus dem Meßwert kann auf Grund einer Eichung der Sulfatgehalt bestimmt werden. Die Verff. ziehen diese Methode deshalb vor, weil so Störungen durch andere Kationen und Anionen ausgeschaltet werden. An einer reinen Bariumchloridlösung (2000 ppm Ba), der bekannte SO_4-Konzentrationen zugegeben

werden, demonstrieren die Verff. außerdem, daß nach dem Zentrifugieren im Filtrat aus der Intensität des verbliebenen Bariumüberschusses der Sulfatgehalt errechnet werden kann.

[1] Analyst **84**, 113—116 (1959). Colgate-Palmolive Ltd., Manchester (England).
F. Rosendahl

Die Bestimmung chlorierter Kohlenwasserstoffe aus Pflanzenschutzmittelrückständen. Die von G. A. Sergeant[1] modifizierte Semimikromethode zur Erfassung kleiner Mengen von Chlor aus chlorierten Kohlenwasserstoffen nach Stepanow (vgl. auch die Empfehlungen des Analytical Methods Committee[2]), wird nunmehr von G. A. Sergeant und B. P. Thompson[3] weiterhin abgeändert. Statt Tetrahydrofuran verwenden sie n-Butylamin als Lösungsmittel. Die Chlorbestimmung wird nicht mehr titrimetrisch mit Quecksilberoxycyanid, sondern nach Vorschlägen von I. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa[4] colorimetrisch mit Quecksilberthiocyanat ausgeführt. Mit dieser Methode sind gute analytische Ergebnisse bei den Pflanzenschutzmitteln pp′-DDT, γ-Hexachlorocyclohexan, Aldrin und Dieldrin erzielt worden. — *Arbeitsweise.* Man geht zunächst so vor, wie von G. A. Sergeant[1] beschrieben. Zur Reduktion gibt man nun etwa 1,5 ml n-Butylamin, 0,1 g Natrium, 0,25 g Naphthalin und 1,5 ml n-Butylamin in den Kolben mit dem eingedampften Eluat, läßt reagieren bis die kochende Flüssigkeit dunkelrot wird und erhitzt noch 1 min. Den Überschuß an Natrium zerstört man vorsichtig mit 2 ml Isopropylalkoholwassergemisch (1+1). Man vertreibt nun im Dampfbad das n-Butylamin völlig, da es die colorimetrische Bestimmung des Chlors stören würde; nach dem Abkühlen gibt man wenig Wasser zu und säuert gegen p-Nitrophenol mit verd. Salpetersäure (1+2) an. Die Lösung schüttelt man nun im Scheidetrichter mit 20 ml Äther aus, sammelt die wäßrige Schicht in einem 100 ml-Becherglas, wäscht die Ätherschicht mit 10 ml und nochmals mit 5 ml Wasser und gibt das Waschwasser ebenfalls in das Becherglas. Man erhitzt nun das Becherglas, um den Äther zu vertreiben und engt auf 25 ml ein (Vorsichtsmaßnahmen gegen Stoßen anwenden). Nach Abkühlen überführt man die Lösung quantitativ in einen verschließbaren 50 ml-Meßzylinder, notiert das Volumen und filtriert, wenn nötig durch ein chlorfreies Glasfilter. Nun mißt man die Extinktion bei 460 mμ (Blindwert), überführt dann etwa 20 ml in einen verschließbaren 25 ml-Meßcylinder, notiert das Volumen, fügt 2 ml Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung (12 g Ammoniumsulfat und 40 ml Salpetersäure auf 100 ml mit Wasser verdünnt) und 3 ml 0,4%ige alkoholische Quecksilberthiocyanatlösung zu, füllt auf 25 ml auf und mißt nach 10 min die Extinktion bei 460 mμ. Man vergleicht mit der Kurve von Kaliumchlorid-Standardlösungen, die in Konzentrationen unter 100 μg/ml linear verläuft. Wenn nötig muß man den Blindwert der nicht angefärbten Lösung abziehen.

[1] Analyst **83**, 335 (1958); vgl. diese **Z. 171**, 313 (1959). — [2] Analyst **82**, 378 (1957); vgl. diese **Z. 161**, 75 (1958). — [3] Analyst **84**, 251—253 (1959). Clement's Inn Passage, Strand, London (England). — [4] Bull. chem. Soc. Japan **25**, 226 (1952).
W. Grütz

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Die acidimetrische und jodometrische Bestimmung von Orthophosphorsäure war im Hinblick auf die Italienische Pharmakopoe (Farmacopea Ufficiale) Gegenstand einer systematischen Untersuchung von R. Vigni[1]. Verf. findet, daß die Lösung von Orthophosphorsäure vor dem Titrieren mit Kalium- oder besser mit Natriumchlorid zu sättigen ist, wenn man zur Titration 1 n Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator benutzt, um die leichte Hydrolyse des Dinatriumhydrogenphosphats zu vermindern und genaue Resultate zu erhalten. Unterläßt

man dies, so beträgt der Fehler, um den weniger Orthophosphorsäure gefunden wird, 3.32% des tatsächlichen Gehalts. — Die Umsetzung der Säure mit 0,1 n Jodat-Jodidlösung (3,567 g KJO_3 + 45 g KJ in 1000 ml Wasser) verläuft auch nach 3tägigem Stehen im Dunkeln nicht quantitativ. 1 Mol Phosphorsäure setzt sofort etwas mehr als 1 Atom Jod frei. Wesentlich längere Zeit benötigt das Freiwerden des 2. Jodatoms. Arbeitet man dagegen nach F. Feigl und G. Krauss[2], so ergeben sich brauchbare Resultate (etwa 1,5% Fehler). Man versetzt 20 ml einer etwa 0,5%igen Phosphorsäurelösung mit 50 ml 0,1 n Jodat-Jodid- und 50 ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung, erwärmt 15 min lang auf dem Wasserbad und titriert die abgekühlte Lösung mit 0,1 n Jodlösung zurück.

[1] Boll. chim. farmac. **97**, 738—741 (1958). Istituto Sierotrapico e Vaccinozeno Toscano „A. Selavo" (Italien). — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 998 (1925); vgl. diese Z. **71**, 226 (1927). H. Freytag

Salicylsäurederivate (Salicylamid, Salicylsäurephenyl- und -methylester) bestimmen O. Hrdý und J. Černý[1] photometrisch unter Anwendung der Kondensation mit Diäthyl-p-phenylendiamin in Anwesenheit von Hexacyanoferrat(III) als Oxydationsmittel. — *Ausführung. Zur Bestimmung von Salicylamid* füllt man 10 ml der alkoholischen Lösung (1 ml ~ 100 µg) mit Wasser auf 100 ml auf. 1—5 ml dieser Lösung versetzt man mit 2 ml 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung, 1 ml 0,2%iger Diäthyl-p-phenylendiaminsulfatlösung und 1 ml 2%iger Kaliumcyanoferrat(III)-lösung, gibt nach 1 min genau 10 ml Benzol zu, schüttelt $^1/_2$ min und trocknet die Benzolschicht mit wasserfreiem Natriumsulfat. Die Extinktion der Benzollösung wird bei 630 mµ (Pulfrich-Photometer mit Filter S 61) gegen eine gleichartig behandelte Blindlösung gemessen. — *Die Bestimmung des Salicylsäurephenylesters* erfolgt wie die von Salicylamid mit dem Unterschied, daß man statt der $NaHCO_3$-Lösung 2 ml Boratpufferlösung (1 Teil 0,05 m Boraxlösung + 1 Teil 0,1 n Natronlauge) benutzt. Das Absorptionsmaximum befindet sich bei 610 mµ (Messung mit Filter S 61). — *Das Methylsalicylat* benötigt Boratlösung vom p_H-Wert von 9,4—9,9 (7 Teile 0,05 m Boraxlösung + 3 Teile 0,01 n Natronlauge). Das Absorptionsmaximum liegt bei 605 mµ (Messung mit Filter S 61). — Hexamethylentetramin und andere Stoffe, die in pharmazeutischen Zubereitungen vorkommen, außerdem Salicylsäure, stören nicht. Bei anderen phenolischen Verbindungen sind Störungen zu erwarten.

[1] Československ. Farmac. **8**, 73—77 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.-fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag. Z. Stejskal

Zur Bestimmung von Anaesthesin neben Euchinin empfehlen R. Vasiliev und B. Wermescher[1] die bereits beschriebene Titrationsmethode mit Nitritlösung in Gegenwart von Kaliumbromid unter Verwendung von Orange IV (Tropäolin 00) als Indicator[2]. Das Verfahren ist hauptsächlich zur Untersuchung des rumänischen Injektionspräparates „Chineter" bestimmt, das Euchinin, Anaesthesin, Campher, Äther und Sonnenblumenöl enthält. Der mittlere quadratische Bestimmungsfehler beträgt ± 0,23%. — *Ausführung.* Man versetzt 5 ml Chineter-Lösung mit 10 ml Äther und schüttelt 3mal nacheinander mit je 15 ml 1 n Salzsäure aus. Die vereinigten salzsauren Extrakte werden durch Erhitzen von Äther befreit. Dann setzt man 1 g KBr und 0,4 ml Orange IV-Lösung[2] zu und titriert mit 0,1 m $NaNO_2$-Lösung bis zum Farbumschlag Rotviolett-Gelb. 1 ml 0,1 m $NaNO_2$-Lösung entspricht 0,01652 g Anaesthesin.

[1] Farmacia (Bucureşti) **7**, 9—14 (1959) [Rumänisch]. (Mit dtsch., engl. u. franz. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Arzneimittelkontrolle, Bukarest (Rumänien). — [2] Vasiliev, R., A. Cosmin, B. Wermescher, M. Mangu u. I. Burnea: Farmacia **6**, 327 (1958); vgl. das übernächste Referat. H. Kurtenacker

Sulfonamide. *Zur Auftrennung in Arzneimittelpräparaten* empfehlen H. Rafałowska, T. Kowalczyk, S. Ochab und B. Paprocka[1] die schon von D. Rybář und B. Toušek[2] für den gleichen Zweck verwendete Rundfilterchromatographie nach L. Rutter[3]. Das Verfahren wird an 17 Sulfonamiden erprobt. In die Mitte des 12—15 cm-Rundfilterpapiers (Whatman Nr. 1), aus dem ein 3—5 mm breiter radialer Streifen ausgeschnitten wurde, wird 0,05 ml der 0,1%igen Lösung des untersuchten Sulfonamids bzw. des Arzneimittels in Aceton aufgetragen, das Papier wird dann 16—18 Std lang mit den Dämpfen der benutzten mobilen Phase gesättigt und danach 4—5 Std mit derselben mobilen Phase entwickelt (das Lösungsmittelsystem wird durch den ausgeschnittenen und heruntergebogenen Streifen aufsteigend angesaugt). Nach dem Trocknen werden die Chromatogramme mit Ehrlich-Reagens (1%ige Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Äthanol, die 1% Salzsäure enthält) behandelt. Die R_f-Werte sind auf $\pm 0{,}05\%$ reproduzierbar. Bei dem Chromatographieren von Arzneimitteln sind die erhaltenen R_f-Werte gegenüber den von Standardsubstanzen im allgemeinen etwas niedriger, die Aufeinanderfolge der Substanzen in den entwickelten Kreisen bleibt jedoch erhalten. — Mit dem meist benutzten Lösungsmittelsystem n-Butanol/10%iges Ammoniak (100:30) wird sowohl im Gemisch der Reinsubstanzen als auch bei Arzneimitteln eine gute Trennung folgender Sulfonamide erreicht: Sulfadiazin-Sulfamerazin-Sulfametazin; Sulfacetamid-Sulfadiazin-Sulfamerazin-Sulfametazin; Sulfacetamid-Sulfadiazin-Sulfamerazin; Sulfäthylthiodiazol(Globucid)-Sulfamerazin; Sulfanilthioharnstoff (Badional)-Marphanil; Phthalylsulfathiazol (Phthalazol)-Sulfathiazol-Sulfanilamidomethylthiazol (Ultraseptil). Bei Verwendung der mobilen Phase n-Butanol/Wasser (100:19) kann die Trennung von Sulfacetamid-Sulfanilamid-Sulfametazin erzielt werden. — Die besprochene Methode kann als ein Routineverfahren zur Identifizierung der Sulfonamid-Komponenten in gebräuchlichen Arznei- und Heilmitteln in die analytische Praxis der Kontroll-Laboratorien eingeführt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 366—375 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Arzneimittel, Warszawa (Polen). — [2] Rybář, D., u. B. Toušek: Pharmazie **10**, 32 (1955); vgl. diese Z. **150**, 69 (1956). — [3] Nature **161**, 435 (1948); vgl. diese Z. **135**, 53 (1952). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung einiger Sulfonamide (Sulfanilamid, Sulfaguanidin, Sulfadiazin) empfehlen R. Vasiliev, A. Cosmin, B. Wermescher, M. Mangu und I. Burnea[1] die Titration mit Nitritlösung in Anwesenheit von Kaliumbromid als Katalysator und von Orange IV (Tropäolin 00) als Indicator. Die Ergebnisse stimmen mit den bei der potentiometrischen Titration mit Nitrit erhaltenen Zahlen überein. Das Titrationsverfahren haben die Verff. schon früher[2] mit Erfolg zur Bestimmung von p-Amidobenzoesäure und einigen Derivaten (Anästhesin, Novocain) verwendet. — *Ausführung.* Man versetzt 1—2 mVal (0,2—0,4 g) des Sulfonamids mit 10 ml n Salzsäure, 10 ml Wasser, 1 g Kaliumbromid und 0,4 ml Indicatorlösung (0,10 g Orange IV, in 20 ml n Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ml ergänzt) und titriert mit 0,1 n $NaNO_2$-Lösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Farblos bis Schwachgelb. 1 ml 0,1 n $NaNO_2$-Lösung entspricht 0,0172 g Sulfanilamid, 0,021089 g Sulfaguanidin bzw. 0,025028 g Sulfadiazin. Die Bestimmungsfehler betragen maximal 0,55%. Der Titer der Nitritlösung wird mit gereinigter Sulfanilsäure eingestellt. Dazu wägt man 1,73 g der Säure ein, fügt 2,5 ml 25%iges Ammoniak zu, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und entnimmt 10 ml für jede Titration.

[1] Farmacia (Bucureşti) **6**, 327—332 (1958) [Rumänisch]. (Mit engl. u. franz. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Arzneimittelkontrolle, Bukarest (Rumänien). — [2] Vasiliev, R., B. Wermescher, A. Cosmin, M. Mangu u. I. Burnea: Conferinţa naţională de farmacie, Bucureşti 1958. H. Kurtenacker

Die photometrische Bestimmung von Frangula-Emodin in der pharmazeutischen Spezialzubereitung „Cholagol" kann nach Lj. Kraus[1] auf Grund der klassischen Bornträgerschen Reaktion[2] erfolgen, wobei durch das Kochen mit 20%iger Natronlauge erreicht wird, daß die vorhandenen fetten Öle verseift, die ätherischen Öle ausgetrieben und das störende Curcumin in nicht störende Spaltungsprodukte übergeführt werden. — *Ausführung.* Etwa 0,15 g der zu analysierenden Probe mit einem Gehalt von etwa 0,15 mg Frangula-Emodin kocht man mit 20 ml 20%iger Natronlauge 20 min am Rückflußkühler, dann 5—8 min gelinde im offenen Kolben und filtriert die rote Lösung in einen 100 ml-Meßkolben. Auf dem Filter verbliebene Teilchen werden mit der 20%igen Natronlauge in den Kolben zurückgespült und nochmal kurze Zeit über kleiner Flamme erhitzt. Dieser Vorgang wird 3mal wiederholt. Nach dem Auskühlen füllt man die Filtrate mit der 20%igen Natronlauge zur Marke auf und photometriert im Pulfrich-Photometer unter Verwendung von Filter S53. Ausgewertet wird an Hand einer Eichkurve, die bis zur Konzentration 0,3 mg/100 ml eine Gerade ist. Die Methode gibt gute Resultate.

[1] Československ. Farmac. 8, 83—84 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.-fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). — [2] Kraus, Lj.: Československ. Farmac. **5**, 410 (1956); vgl. diese Z. **157**, 76 (1957). Z. Stejskal

In Untersuchungen zur polarographischen Oxydation von Beruhigungsmitteln aus der Klasse der Phenothiazine haben P. Kabasakalian und J. McGlotten[1] an 13 verschiedenen Präparaten gezeigt, daß sie sich mit nach anderen Analysenmethoden vergleichbarer Genauigkeit auch voltammetrisch analysieren lassen, wenn an einer rotierenden Goldelektrode (4×1 mm Draht) gegen die Quecksilbersulfatelektrode gearbeitet wird. Vor Aufnahme eines Polarogramms wird die Goldelektrode mit heißer konz. Salpetersäure 15 min gereinigt, nach Einsetzen wird mit Stickstoff begast und 5 min bei —0,5 V vorpolarisiert. Polarographiert wird mit 74 mV/min. — Analysiert werden an der Stellung 10 durch tertiäres Alkylamin substituierte Phenthiazine mit verschiedenen Substituenten in der 2-Stellung in 0,1 n Schwefelsäure, in alkoholischer Schwefelsäurelösung und in alkoholischer Acetatpufferlösung, sowie in verschiedenen weiteren Pufferlösungen im p_H-Bereich 1,5—8,7. Die Halbstufenpotentiale der gut ausgebildeten Stufen und die Diffusionsstromkonstanten werden angegeben, für *10-[3-(4-β-Hydroxyäthyl-1-piperazinyl)-propyl]-2-chlorophenthiazin* auch deren Werte in Abhängigkeit von der Konzentration. Der Einfluß der Substituenten auf das Halbstufenpotential ist ebenfalls untersucht. Für die Reproduzierbarkeit der Messungen am gleichen Tag wird eine Schwankung der Diffusionsstromkonstante um 0,6%, bei Vergleich der Messungen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen um 3,5% erhalten. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 431—433 (1959). Schering Corp., Bloomfield, N. J. (USA). K. Cruse

Die besten Bedingungen für die polarographische und spektrophotometrische Bestimmung des 1,4-Dikaffoylchinasäureesters (Cinarin, I), des aktiven Prinzips der Artischocke, ermittelten C. Calzolari und A. Furlani Donda[1]. — *Polarographische Bestimmung.* Als Elektrolyt dient 0,2 n Tetramethylammoniumhydroxydlösung in Britton-Robinson-Puffer. Das Halbstufenpotential ist im p_H-Bereich 8,5—13 fast unabhängig vom p_H-Wert und von der Konzentration und beträgt —1,820 bis —1,830 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Das zu bestimmende Cinarin wird in Isopropanollösung angewendet. Man versetzt z. B. 1 ml dieser Lösung mit 9 ml der Elektrolytlösung. Die Menge an Isopropanol ist von Einfluß. Erhöhung des Alkoholgehalts verringert die Stufenhöhe und verschiebt

das Halbstufenpotential nach negativeren Werten. In 20%iger Isopropanollösung besteht Proportionalität zwischen der I-Konzentration und der Intensität des Diffussionsstromes in Lösungen von $2{,}0—0{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Die Bestimmungsfehler betragen maximal $\pm 1\%$. — *Spektrophotometrische Bestimmung.* Eine wäßrige I-Lösung mit 5% Isopropanol liefert eine charakteristische Absorptionskurve mit 2 Banden, deren Maxima bei 217 und 234 mμ liegen. In isopropanolischer Lösung sind die Maxima etwas verschoben. Im p_H-Bereich 1,93—4,42 bleibt die Absorptionskurve unverändert, mit steigendem p_H-Wert finden dann stärkere Verschiebungen statt. Bei p_H 2 sind die I-Lösungen einige Tage, bei p_H 8,5 etwa 5 Std, bei p_H 10,3 nur einige Minuten beständig. Im Konzentrationsbereich 2,5 bis $0{,}25 \cdot 10^{-5}$ m besteht lineare Abhängigkeit der Extinktion bei 245, 305 und 325 mμ von der Konzentration, sowohl in isopropanolischer Lösung ohne Puffer, als auch in gepufferten alkoholisch-wäßrigen Lösungen. — *Zur I-Bestimmung* extrahiert man die handelsüblichen Artischockenauszüge mit verschiedenen Lösungsmitteln und trennt I durch Fällung mit neutralem Bleiacetat ab. Doch stören gleichzeitig ausfallende Substanzen die spätere polarographische oder spektrophotometrische Bestimmung. Es ist daher eine weitere Trennung erforderlich, wofür sich die Säulen- und Papierchromatographie eignet. Im letzteren Fall benutzt man zum Eluieren ein Eisessig-Wassergemisch (15:85), um von gelbbraungefärbten Begleitstoffen I abzutrennen.

[1] Ann. Chimica **48**, 1253—1266 (1958). Univ. Triest (Italien). H. Freytag

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Phenoxymethylpenicillin [Penicillin V (I) und Phenoxyessigsäure (II)] in Kulturlösungen gibt J. Birner[1] bekannt. — *Ermittlung der Eichkurven.* Man verdünnt eine 0,005%ige Lösung von II in Benzol so, daß je 1 ml der Verdünnungen 40, 30, 20, 10 und 5 μg II/ml enthalten, bringt 2mal je 1 ml dieser Lösungen in Reagensgläser, setzt je 1 Tr. 0,1 n Natronlauge zu und verdampft das Lösungsmittel bei einer Wasserbadtemperatur von 60—70° C unter Einblasen von filtrierter Luft. Dann beschickt man jedes Glas mit 0,5 ml einer 10%igen Lösung von Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure, löst den Rückstand unter 15 min langem Erwärmen im siedenden Wasserbad, kühlt und läßt aus einer Bürette je 1,5 ml dest. Wasser unter häufigem Umschwenken und Kühlen in jedes Glas laufen. Zuletzt fügt man nach und nach je 5 ml im Verhältnis 1:2 verdünntes Ammoniak (D 0,880) zum Inhalt jedes Glases, mischt gut und ermittelt die Extinktion jedes Ansatzes bei 415 nm gegen einen Leeransatz der Reagentien. Auf analoge Weise stellt man eine Eichkurve unter Verwendung einer 0,0115%igen Lösung von I in Chloroform auf. Das Absorptionsverhältnis I:II beträgt 2,3. — *Verfahren.* Man pipettiert 5 ml der zu untersuchenden Kulturlösung in einen 10 ml-Kolben, gibt 1 ml 2 n Natronlauge zu, mischt bei einer Temperatur von 22° C und neutralisiert den Ansatz nach 15 min mit 1 ml 2 n Schwefelsäure. Nun füllt man mit dest. Wasser bis zur Marke auf, entnimmt der Verdünnung 1 ml, gibt 1 ml 1 n Schwefelsäure zu, sättigt die Lösung mit 2 g trockenem Ammoniumsulfat und schüttelt die p_H 2 zeigende Mischung 45 sec lang mit 5 ml Benzol. Nach 5 min langem Zentrifugieren trennt man einen aliquoten Teil des Benzolextraktes ab und verfährt mit diesem wie beschrieben. Die eingesetzte Menge an I soll so bemessen sein, daß bei der Hydrolyse nicht mehr als 50 μg II erhalten werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 271—273 (1959). Commonwealth Serum Labs., Melbourne (Australien). K. Söllner

Ketonische Stoffe in Chloramphenicol bestimmt A. Šlouf[1] photometrisch auf Grund der schwachen Reduktionsfähigkeit der Ketogruppe, die imstande ist, ein Gemisch von Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure in Molybdänblau

überzuführen. — *Ausführung.* Zu 0,100 g Chloramphenicol werden 1 ml Äthanol und 1 ml Wasser zugesetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade zum Auflösen erwärmt. Zur klaren Lösung setzt man 1 ml Folin-Reagens, 10 ml Wasser und 1,5 ml 20%ige Natriumcarbonatlösung, erwärmt 5 min auf dem Wasserbade, kühlt ab und füllt mit Wasser auf 25 ml auf. Die Lösung wird filtriert, die ersten 5 ml werden entfernt und im restlichen Filtrat wird die Extinktion in 2 cm-Küvetten bei 610 mμ bestimmt. Die Blindlösung wird auf dieselbe Weise ohne Chloramphenicol bereitet. 50 μg Ketostoffe können noch in 0,1 g Chloramphenicol bestimmt werden. — *Folin-Reagens.* 50 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ und 12,5 g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ werden in 350 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird nach Zusatz von 25 ml 85%iger Phosphorsäure und 50 ml 36%iger Salzsäure 10 Std unter Rückfluß schwach gekocht. Nach weiterem Zusatz von 75 g Lithiumsulfat, 25 ml Wasser und 2 Tr. Brom kocht man im offenen Kolben bis zum Vertreiben des Bromüberschusses, füllt auf 500 ml auf und bewahrt in dunkler Flasche auf.

[1] Českoslov. Farmac. 8, 77—79 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.-fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). Z. Stejskal

Zur Bestimmung von Amidopyrin in pharmazeutischen Zubereitungen empfehlen I. Grecu, V. Handelsmann und I. Bucerzan[1] ein gewichtsanalytisches Verfahren, das auf der Fällung und Wägung als Amidopyrin-silicowolframat beruht. Das Verfahren liefert auf 0,02—0,08% genaue Werte und ist zur Untersuchung von Veropyrintabletten geeignet, da Veronal nicht stört. — *Ausführung.* Man löst die Probe (0,05—0,35 g Amidopyrin enthaltend) in 10—20 ml Wasser, fügt 1 ml konz. Salzsäure zu, erwärmt auf 70° C und läßt eine 10%ige wäßrige Lösung von Silicowolframsäure unter Rühren bis zur vollständigen Fällung zutropfen. Nach dem Absitzen des gelben Niederschlages auf dem Wasserbad filtriert man in einen Filtertiegel A_2, wäscht 2—3mal mit je 3—5 ml Wasser zur Entfernung des Reagensüberschusses, hierauf mit 3—4 ml Alkohol und 2—3 ml Äther, trocknet im Vakuum und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Amidopyrin ist 0,19419. — *Amidopyrin- oder Veropyrintabletten* werden im Mörser fein gepulvert. 1,5—2,5 g werden mit 30—50 ml Wasser gekocht, der Rückstand wird abfiltriert und 3—4mal mit je 5 ml kochendem Wasser gewaschen. Nach dem Abkühlen füllt man das Filtrat mit Wasser auf 200 ml auf und führt in einem aliquoten Teil die Amidopyrinbestimmung wie beschrieben durch.

[1] Farmacia (Bucureşti) 6, 499—503 (1958) [Rumänisch]. (Mit dtsch., engl. u. franz. Zus.fass.) Pharmazeut. Fakultät, Cluj (Rumänien). A. Kurtenacker

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Amidopyrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon) in Anwesenheit von Butazolidin hat J. Blažek[1] ausgearbeitet. Die Kombination Aminopyrin-Butazolidin (3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-4-butylpyrazolidin) wird unter der Bezeichnung *Butylpyrin, Irgapyrin, Pyrabutol* usw. in Form von Injektionslösungen oder Dragées in den Handel gebracht. Die Bestimmungsmethode beruht auf der Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Dioxyamidopyrin und auf der Destillation des daraus mit Lauge freigemachten Dimethylamins. — *Ausführung.* 1 ml der Injektionslösung wird mit 10 ml Wasser und mit 1 ml 12,5%iger Salzsäure geschüttelt und in den Kolben des Apparates zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl filtriert. Man setzt 1 ml 12,5%ige Natronlauge und 25 ml 5%ige Kaliumpermanganatlösung zu und erwärmt zum Kochen. Dann setzt man 20 ml 50%ige NaOH-Lösung zu und destilliert das freigemachte Dimethylamin mit Wasserdampf innerhalb 10—15 min in die mit 25 ml 0,1 n Schwefelsäure beschickte Vorlage. Der H_2SO_4-Überschuß wird mit 0,1 n Natronlauge unter Verwendung von Tashiro-Indicator (Methylenblau und

Methylrot) bestimmt. 1 ml 0,1 n Schwefelsäure entspricht 23,13 mg Amidopyrin. Bei der Untersuchung von Dragées löst man die 1 Dragée entsprechende Einwaage in heißem Wasser, filtriert und verfährt weiter wie angegeben.

[1] Československ. Farmac. **7**, 576—578 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). Z. Stejskal

Über Analysen von Antipyreticis sauren, basischen oder neutralen Charakters in Arzneimittelmischungen mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie berichten A. Jindra und F. Balák[1]. *Aminopyrin, Antipyrin* und *Codein* lassen sich als basische Substanzen in Mengen von 200—300 mg aus äthanolischer Lösung in einer Säule aus 6 g des stark sauren Ionenaustauschers Lewatit S 100 absorbieren. Mit 75 ml abs. Äthanol werden die Substanzen nicht herausgewaschen, sie sind mit 50 ml 5%iger äthanolischer Ammoniaklösung eluierbar. *Salicyl-, Acetylsalicylsäure* und *Barbiturate* lassen sich in Mengen von 100—250 mg mit 6 g starkbasischem Amberlite IRA 400 binden. Die Elution wird mit 0,2 n äthanolischer Salzsäure bzw. für die Barbiturate mit 0,5 n äthanolischer Essigsäure durchgeführt. *Acetophenetidin* wird von keinem der beiden Austauscher gebunden, es kann jeweils sofort in der ausfließenden Lösung bestimmt werden. Die quantitative Ermittlung wird gravimetrisch oder titrimetrisch ausgeführt. Ergebnisse quantitativer 2fach- und 3fach-Trennungen werden mitgeteilt. Desgleichen sind Analysenergebnisse von *Veramon-, Spasmodinyl-, Rovenal-* und *Neuralgentabletten* sowie *Defebrin Sup.* aufgeführt.

[1] J. Phamac. Belgique, N. S. **13**, 572—576 (1958). D. Jentzsch

Bestimmung von Nicotinsäure und Nicotinsäureamid in pharmazeutischen Präparaten. Auf Grund einer vergleichenden Überprüfung chemischer und physikalisch-chemischer Bestimmungsmethoden kommen L. Murea, A. Iacob und I. Calafeteanu[1] zu folgenden Ergebnissen: Die *Bestimmung von Nicotinsäuren* kann einfach und rasch durch Titration mit 0,1 Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator durchgeführt werden. Bei der Untersuchung von Nicotinsäure in Substanz in wäßriger Lösung ergeben sich dabei auf $\pm 1\%$ genaue Resultate, Tabletten (0,2 g) löst man in heißem Äthanol (20 ml) und erreicht bei der Titration eine Genauigkeit von $\pm 0{,}5\%$. In Ampullen liegt die Nicotinsäure bereits in neutralisierter Form vor, kann also nach diesem Verfahren nicht bestimmt werden. Die jodometrische Bestimmung der Nicotinsäure ist genau (Fehler $\pm 0{,}3\%$), spezifisch, aber umständlich. (Die Nicotinsäurelösung wird zunächst gegen Phenolphthalein neutralisiert, dann mit 10 ml 10%iger Kupfersulfatlösung versetzt, im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt und nach 10—15 min filtriert. In 50 ml des Filtrates bestimmt man den Kupferüberschuß jodometrisch.) Das geprüfte photocolorimetrische Verfahren beruht auf der Reaktion mit Bromcyan und Überführung des entstandenen Produktes durch Zugabe von Benzidin in ein intensiv orangegelb gefärbtes Derivat des Glutaconaldehyds, dessen Farbintensität bei 470 mμ gemessen wird. Die Genauigkeit des Verfahrens ist gering ($\pm 5{,}5\%$), außerdem ist es wegen der Giftigkeit und geringen Beständigkeit einzelner Reagentien unbequem zu handhaben. Trotzdem kann es zur Bestimmung von Nicotinsäure in Ampullen gute Dienste leisten. Polarographisch kann Nicotinsäure in Tabletten oder Ampullen mit guter Genauigkeit ($\pm 1{,}0-1{,}4\%$) bestimmt werden. Gemessen wird die katalytische Wasserstoffwelle, die sich in etwa 0,4 n salzsaurer Lösung bildet. — *Bestimmung von Nicotinsäureamid.* Die chemische Methode, die auf der Freisetzung des Ammoniaks beim Erhitzen mit 30%iger Natronlauge, Destillieren und Titrieren im Destillat mit 0,1 n Schwefelsäure beruht, ist schwerfällig. Bei der Anwendung auf Tabletten muß der Destillation noch eine Extraktion vorangehen. Die photocolorimetrische Bestimmung (siehe oben) ist wegen ihrer geringen Genauigkeit zur Untersuchung von Nicotinsäureamid in

Substanz nicht geeignet. Dagegen wird die Polarographie sowohl zur Bestimmung in Substanz als auch in Ampullen empfohlen. Die Bestimmung beruht auf der Reduktion des Nicotinsäureamids an der Quecksilbertropfelektrode in 0,1 n Natronlauge als Grundelektrolyt. Man löst etwa 0,1 g Nicotinsäureamid in der 4fachen Menge Schwefelsäure und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. 0,25—0,5 ml dieser Lösung verdünnt man mit Wasser auf 2,5 ml, gibt 2,5 ml 0,2 n Natronlauge zu, leitet 10 min Stickstoff durch die Lösung und polarographiert. Anwesende Nicotinsäure stört nicht.

[1] Farmacia (Bucureşti) **6**, 333—349 (1958) [Rumänisch]. (Mit dtsch., engl. u. franz. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Arzneimittelkontrolle, Bucureşti (Rumänien). A. Kurtenacker

Pyrazincarbonsäureamid (Pyrazincarbonamid) haben J. Blažek und Z. Stejskal[1] durch Verseifung des Amins in alkalischem Medium und Abdestillieren des freigemachten Ammoniaks bestimmt. Das Verfahren eignet sich zur Untersuchung der Reinsubstanz und der Tabletten Tebrazid (Continental-Pharma Brüssel). — *Ausführung.* Etwa 500 mg der Wirksubstanz werden in einem 1000 ml-Kolben mit 300 ml 20%iger NaOH-Lösung 20 min gelinde gekocht. Der Kolben wird mit einem Kühler verbunden, das Ende des Kühlrohrs taucht unter die Oberfläche der in der Vorlage befindlichen 50 ml 0,1 n Schwefelsäure. Um die Probe vollständig zu verseifen, hält man die Flüssigkeit 20 min lang in so schwachem Sieden, daß fast kein Destillat übergeht, erst dann werden etwa 100 ml Flüssigkeit rasch überdestilliert. Der Säureüberschuß in der Vorlage wird dann mit 0,1 n NaOH-Lösung bestimmt, wobei 1 ml verbrauchter 0,1 n Schwefelsäurelösung 12,307 mg Pyrazincarbonamid entspricht. Auf dieselbe Weise kann man auch den Wirkstoffgehalt in Tabletten bestimmen.

[1] Československ. Farmac. **7**, 578—580 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). Z. Stejskal

Zur Identifizierung von Psilocin, einem psychotropen Inhaltstoff mexikanischer Rauschpilze der Gattungen Psilocybe und Stropharia machen A. Hofmann und F. Troxler[1] folgende Angaben: Die als 4-Hydroxy-dimethyltryptamin ($C_{12}H_{15}ON_2$) erkannte Substanz hat den Schmelzpunkt 173—176° C (Zersetzung) und gibt mit Keller-Reagens zunächst blaugrüne, nach blau umschlagende Färbung. Zu ihrer Isolierung unterwirft man die nach einem früher beschriebenen Verfahren[2] gewonnene Wirkstoff-Fraktion der chromatographischen Reinigung an Cellulosepulver, wobei der Hauptwirkstoff Psilocybin in kristalliner Form abgetrennt wird. Das bei diesem Verfahren anfallende, dunkelgrün gefärbte Roh-Psilocin löst man in bicarbonatalkalischem Wasser, schüttelt die Lösung mit Äther aus und kristallisiert den durch Abdampfen des Äthers erhaltenen Rückstand aus Aceton um. Das Original enthält ein IR-Spektrum von Psilocin. Das UV-Spektrum wurde schon früher[2] angegeben.

[1] Experientia (Basel) **15**, 101—102 (1959). Sandoz A.G., Basel (Schweiz). — [2] Hofmann, A., R. Heim, A. Brack u. H. Kobel: Experienta (Basel) **14**, 107 (1958). K. Söllner

Platinbromwasserstoffsäure, H_2PtBr_6 als neues Reagens für den mikrochemischen Nachweis von organischen Basen und Alkaloiden schlägt G. Sandri[1] vor. — *Reagens.* Man erwärmt fein verteiltes Platinmetall mit einer Mischung von Brom und Bromwasserstoffsäure (D 1,49) bis zur Lösung, dampft wiederholt unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure ein und löst schließlich die auf einer Glasfritte abgesaugten karminroten Kristalle zu 2% in Wasser. In einem dunklen Glas aufbewahrt ist das Reagens lange Zeit haltbar. — *Arbeitsweise.* Man wendet die von

F. Pavelka[2] vorgeschlagene mikrochemische Methode an und setzt die zu identifizierenden Substanzen in Form ihrer bromwasserstoffsauren Lösungen ein. Es bilden sich folgende Kristallformen: *Äthylendiamin* braunrote, quadratische, dünne Plättchen; *Diäthylentriamin* orangerote, große, rechteckige Prismen; *Piperazin* feine rotbraune Dendriten; *Pyridin* orangerote, prismatische, rechteckige Kristalle, die sich oft zu feinen Drusen vereinigen; *α-Picolin* lamellenförmige, hexagonale Kristalle; *Collidin* und *Lutidin* Prismen von orangeroter Farbe; *2-Amino-4-methylpyridin* orangerote, rhomboedrische Prismen; *Anilin* orangerote, lange, nadelförmige Prismen; *Spartein* feine Dendriten. Die Empfindlichkeit beträgt 0,1 mg Substanz/ml (Mikrophotos im Original). Auch *quaternäre Ammoniumbasen und Alkaloide* bilden mit dem Reagens kristallisierte Fällungen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 214—220. Univ. Bologna (Italien). — [2] Microanalisi, 1. Bd. Firenze: Cya. 1954. K. Söllner

Alkaloide. *Über die Methoden der Coffeinbestimmung* gibt L. N. Pizzorno[1] einen Überblick. Es werden besonders die Arbeitsweisen nach Zoller, Costes[2], Cortes[3] mit den im Laufe der Zeit vorgeschlagenen Abänderungen kritisch besprochen.

[1] Rev. farmac. (Buenos Aires) **100**, 19—23 (1958). — [2] Costes, G.: Ann. Chim. analyt. **17**, 246 (1912). — [3] Cortes, F. F.: Rev. Soc. Bras. Quim. **4**, 105 (1933); vgl. diese Z. **100**, 441 (1935). Irmgard Pfitzer

Ein Verfahren zur Titration von Ephedrinhydrochlorid (E) in nichtwäßrigem Medium in pharmazeutischen Zubereitungen geben R. Pohloudek-Fabini und K. König[1] bekannt. — *Arbeitsweise.* Man pulvert eine 50 mg E entsprechende *Tablette*, löst sie unter schwachem Erwärmen in 20 ml Eisessig[2], versetzt die Lösung mit 3 Tr. Kristallviolettlösung und titriert mit 0,05 n Perchlorsäurelösung in Dioxan bis zum Farbumschlag nach Blau. Dann gibt man zu der titrierten Lösung 5 ml Quecksilber(II)-acetatlösung und titriert erneut mit Perchlorsäurelösung auf Blau. Der 2. Verbrauch entspricht dem Gehalt an E. Von E enthaltenden *Injektionslösungen* pipettiert man die 50 mg E entsprechende Menge in ein Becherglas, verdampft das Wasser, löst den Rückstand unter schwachem Erwärmen in 15 ml wasserfreiem Eisessig, fügt 5 ml Quecksilber(II)-acetatlösung und 3 Tr. Indicatorlösung zu und titriert mit Perchlorsäurelösung bis zum Umschlag nach Blau. Von E enthaltenden *Schnupfensalben* löst man eine etwa 30 mg E entsprechende Menge unter leichtem Erwärmen in 15 ml Eisessig und verfährt weiter wie bei der Bestimmung von E in Tabletten. Soll E *neben Phenacetin* bestimmt werden, so löst man eine etwa 30 mg E entsprechende Menge des Analysenmateriales unter Erwärmen in 15 ml Eisessig und verfährt weiter wie bei E-Tabletten. Dabei ist zu beachten, daß der erste Umschlag in Blau bereits nach Zusatz von etwa 0,01 ml Maßlösung eintritt. Auf die gleiche Weise läßt sich E *neben Phenyläthylbarbitursäure* bestimmen. Zur Ermittlung von E *neben Pentamethylentetrazol* muß letzteres zunächst durch mehrfache Extraktion mit Äther abgetrennt werden. Hierzu verwendet man zweckmäßig einen im Original skizzierten Apparat. Die Titration des von Pentamethylentetrazol befreiten E führt man nach den beschriebenen Verfahren aus. Liegen beide Komponenten in wäßriger Lösung vor, so dampft man einen 50 mg E aliquoten Teil auf dem Wasserbad zur Trockne ein und beginnt dann mit der Entfernung des Pentamethylentetrazols.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **98**, 176—181 (1959). Pharmaz. Inst., Univ. Greifswald. — [2] Die Herstellung der Reagentien und der Maßlösung erfolgt uach einem von den gleichen Verff. zur Zeit in der „Pharmazie" im Druck befindlichen Artikel. K. Söllner

Die quantitative Mikrobestimmung der Opiumalkaloide Morphin, Codein, Thebain und Papaverin führen K. Genest und C. G. Farmilo[1] nach einem papierchromatographisch (p-chr)-densitometrischen Verfahren durch. Zur Aufstellung der Eichkurven stellt man Lösungen jedes der Alkaloide in Mengen von 1—10 μg/μl in Methanol her und bringt je 5 μl dieser Standardlösungen mittels einer „Agla"-Mikropipette auf Whatman Nr. 1-Papierstreifen von etwa 2,5 × 50 cm Größe, 8 cm vom unteren Rande entfernt, so daß der Durchmesser jedes Startfleckens nicht mehr als 5 mm beträgt. Das Papier ist mit 2%iger wäßriger Ammoniumsulfatlösung getränkt, die aufsteigende Entwicklung erfolgt mit der organischen Phase des Systems iso-Butanol-Essigsäure-Wasser (10 : 1 : 2,4) innerhalb von etwa 16 Std bei einer Laufstrecke von etwa 38 cm nach 6stündiger Äquilibrierung mit der wäßrigen Schicht des Fließmittels. Man stellt mit jeder Konzentration der Standard-Alkaloidlösungen 20—30 Streifen her. Nach dem Trocknen besprüht man die Chromatogramme auf beiden Seiten mit Kaliumplatinjodid-Reagens und trocknet 15 min lang in einem Luftstrom. Die Messung der Farbdichte erfolgt mit einem Beckman-Spinco „Analytrol". — Einzelheiten über die Durchführung der beschriebenen Technik wurden von Verff. in früheren Veröffentlichungen[2,3] mitgeteilt (Eichkurven im Original). — *Zur Bestimmung der Alkaloide in pharmazeutischen Zubereitungen* extrahiert man mit Wasser oder übergießt eine feingepulverte Probe mit Eisessig, gibt nach einigem Schütteln das gleiche Volumen Wasser zu, zentrifugiert und verdünnt den Auszug so, daß in 5 μl zwischen 10 und 30 μg Alkaloid enthalten sind. Die weitere Verarbeitung führt man wie beschrieben durch.

[1] J. amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 286—289 (1959). Food a. Drug Directorate, Ottawa, Ontario (Canada). — [2] Farmilo, C. G., K. Genest, E. G. Clair, G. Nadeau, G. Sobolewski und L. Fiset: U.N. Document, ST/SOA/SER. K/58, 1957. — [3] Nadeau, G., G. Sobolewski, L. Fiset u. G. G. Farmilo: J. Chromatography **1**, 327 (1958); vgl. diese Z. **167**, 398 (1959). K. Söllner

Die papierchromatographische Trennung des Papaverins (I) von seinen Oxydationsprodukten Papaverinol (II) und Papaveraldin (III) führen F. Machovičová und V. Parrák[1] nach folgendem *Verfahren* durch: Man beschickt die Startlinie eines Streifens Whatman-Papier Nr. 4 mit je 30—50 μg der Substanzen entsprechenden Lösungen von I-Hydrochlorid in Methanol, II in Benzin und III in Benzol sowie mit der zu prüfenden Lösung, tränkt das Papier nach dem Trocknen der Startflecken mit 40%*iger methanolischer Formamidlösung*, läßt das Methanol verdunsten und äquilibriert den Streifen im Dunkeln 24 Std lang mit einem mit Formamid gesättigten Gemisch von Benzol und Benzin (1:1). Mit der gleichen Mischung entwickelt man absteigend, ebenfalls unter Lichtausschluß bei 18 ± 2° C während 3,5 Std, trocknet das Chromatogramm an der Luft und besprüht es mit Dragendorff-Reagens, wodurch die 3 Substanzen als orangegefärbte Flecken mit den R_f-Werten 0,70 für I, 0,48 für II und 0,00 für III sichtbar werden. Eine andere Methode der Sichtbarmachung besteht darin, daß man eine Glasplatte dünn mit konz. Schwefelsäure bestreicht, das getrocknete Chromatogramm auflegt und mit einer zweiten Glasplatte bedeckt. I bleibt zunächst farblos, wird nach 1 min rosa, nach 3 min schwach lila, II färbt sich sofort lila, III gelb. Die Flecken müssen sofort auf der oberen Glasplatte markiert werden, da das Papier durch die Schwefelsäure rasch zerstört wird. Die Erfassungsgrenze für II und III liegt zwischen 2 und 10 μg. Das Original enthält eine Tabelle mit Farbreaktionen der 3 Alkaloide und Skizzen von Papierchromatogrammen.

[1] Pharmazie **14**, 10—12 (1959). Staatl. Inst. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR). K. Söllner

Zur Bestimmung von Strychnin und Brucin mittels der Papierchromatographie führen G. Dušinský und M. Tyllová[1] Brucin in o-Brucichinon über, weil bei der direkten Chromatographie die R_f-Werte zu dicht zusammenliegen. — *Arbeitsweise.* Zu 1 ml alkoholischer oder wäßriger Lösung, die mindestens je 1 mg Strychnin und Brucin enthalten soll, gibt man 0,3 ml konz. Salpetersäure (D 1,41). Nach 1 min neutralisiert man mit 2 ml 15%iger Natronlauge und bringt mit konz. Essigsäure auf p_H 4—5. Mit Wasser wird auf 3,5 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil, der 30—100 μg Strychnin enthält, wird auf das Papier aufgetragen, das mit Formamid/Methanol (1:1, v/v) vorbehandelt ist. Die Entwicklung wird mit Butanol/Essigsäure/Wasser (4:1:5, v/v/v) durchgeführt. In 6 Std erreicht die Lösungsmittelfront bei 22° C eine Höhe von 24 cm. Es wird absteigend chromatographiert. Der R_f-Wert für Strychnin liegt bei 0,76, der für o-Brucichinon bei 0,1. Auf Kontrollchromatogrammen wird Strychnin durch Besprühen mit Dragendorff-Reagens nachgewiesen. o-Brucichinon bleibt als roter Fleck nahe der Startlinie. Für quantitative Bestimmungen kann das Strychnin eluiert und mit Vergleichschromatogrammen photometriert werden.

[1] Nature (London) **181**, 1335—1336 (1958). Staatl. Inst. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR). B. Rossmann

Ein papierchromatographisches Verfahren zur vollständigen Auftrennung der bisher bekannten Rauwolfia-Alkaloide teilen F. Kaiser und A. Popelak[1] mit. Es werden folgende Lösungsmittelgemische verwendet: A: Heptan-Methyläthylketon (1 : 1); B: dasselbe (4 : 1); C: dasselbe (2 : 1) mit NH_3-Atmosphäre; D: dasselbe (1 : 1) mit NH_3-Atmosphäre; E: Xylol-Methyläthylketon (1 : 1) mit NH_3-Atmosphäre. Alle Gemische sind mit Formamid gesättigt. Das Papier (Schl. & Sch. 2043b mgl) ist mit Formamid imprägniert (20% Formamid in Aceton). Zur Sichtbarmachung bestrahlt man die fast getrockneten Chromatogramme mit UV-Licht der Quarz-Analysenlampe (366 mμ und mit kurzwelligem UV-Licht (254 mμ). Die charakteristischen Fluorescenzen der Alkaloide, die eine eindeutige Identifizierung erlauben, sind im Original angegeben. In Zweifelsfällen (Ajmalin, Sarpagin, Deserpidin) können zusätzlich Farbreagentien verwendet werden. Die Nachweisgrenzen liegen bei 0,02—0,5 μg. Zur vollständigen Auftrennung wird folgendes Verfahren empfohlen: Man chromatographiert zunächst mit Gemisch A. Die Alkaloide mit R_f-Werten über 0,55 (Tetrahydroalstonin, Aricin, Reserpinin, Ajmalicin, Isoreserpin) können auf mit Formamid-Dimethylformamid-Aceton (20 : 15 : 65) imprägniertem Papier mit Gemisch B weiter getrennt werden. Der Bereich zwischen R_f 0,05 und 0,55 enthält die meisten und wichtigsten Alkaloide und wird mit Gemisch D oder E auseinandergezogen. Die am Startpunkt verbliebenen Alkaloide Serpentin, Alstonin, Serpentinin und Sarpagin wandern ebenfalls mit den Gemischen D und E. Substanzen, die nach dieser 2. Trennung noch am Startpunkt zurückbleiben, können mit dem Gemisch F (Methyläthylketon-Methylglykol-Wasser, 30 : 2 : 7) getrennt werden. Serpentin und Alstonin, die mit allen Gemischen A—F noch nicht genügend getrennt werden, können mit Erfolg mit Gemisch G (Isopropanol-0,5 n Ammoniak, 4 : 1) chromatographiert werden. — Arbeitsvorschriften und Tabellen mit R_f-Werten sind im Original enthalten.

[1] Chem. Ber. **92**, 278—287 (1959). C. F. Boehringer & Söhne GmbH, Mannheim-Waldhof. Johanna Sepp

Die papierchromatographische Trennung der Lokalanaesthetica (L-A) Falicain (I), Cocain (II), Pantocain (III), Percain (IV), Procain (V) und Xylocain (VI) wurde von E. Hannig und W. Karau[1] studiert. — *Verfahren.* Man führt die papierchromatographische Entwicklung der L-A in bekannter Weise nach dem absteigenden Verfahren auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043b mgl in Faserrichtung

bei etwa 22° C nach einer 15 Std dauernden Klimatisierung des Papieres aus. Als mobile Phasen lassen sich folgende Systeme anwenden: A) Isobutanol-100%ige Ameisensäure-Wasser (12 : 7 : 1, obere Phase nach 3tägigem Stehen des Gemisches), B) n-Butanol-20%ige Salzsäure-Wasser (7 : 2 : 1), C) n-Butanol-Dioxan-10%ige Ameisensäure (4 : 1 : 1), D) n-Butanol-Dioxan-37%ige Salzsäure (4 : 1 : 1). Zur Entwicklung ist eine Laufzeit von 9 Std erforderlich. Die durch Besprühen mit einem nach H. THIES und F. W. REUTER[2] modifizierten Dragendorff-Reagens noch in Mengen von 5 μg sichtbar gemachten Substanzen zeigen die folgenden R_f-Werte (Reihenfolge A—D): I. 0,81; 0,96; 0,77; 0,90. II. 0,69; 0,82; 0,52; 0,66. III. 0,59; 0,67; 0,62; 0,39. IV. 0,85; 0,84; 0,83; 0,75. V. 0,43; 0,32; 0,39; 0,27. VI. 0,72; 0,94; 0,64; 0,86. Bei der Bestrahlung der Papierchromatogramme mit UV-Licht lassen sich IV durch blaue, V durch grüne Fluorescenz erkennen; zudem ist die Lösungsmittelfront scharf markiert. Je nach dem vorliegenden Gemisch der L-A kann das Fließmittel mit den am weitesten auseinanderliegenden R_f-Werten gewählt werden. Die eindeutige Trennung der 6 angeführten Substanzen gelingt durch zweidimensionale p-chr Entwicklung mit den Systemen A und B.

[1] Pharmazie **14**, 153—156 (1959). Pharmakol. Inst., Univ. Halle/Saale. — [2] Naturwissenschaften **41**, 230 (1954); vgl. diese Z. **144**, 318 (1955). K. SÖLLNER

Die Identifizierung und Bestimmung der Hydrochloride der Lokalanaesthetica (L-A) Dibucain(I), Piperocain(II), Procain, Tetracain, Butethamin und Naepain führen L. G. CHATTEN, M. PERNAROWSKI und L. LEVI[1] mittels ihrer *Tetraphenylborate* aus. — *Verfahren.* Man löst etwa 0,2 g (genau gewogen) eines der L-A oder ein gemessenes Volumen eines L-A enthaltenden pharmazeutischen Präparates in 20 ml Citratpuffer von p_H 6 nach CLARK[2] und gibt tropfenweise unter ständigem Rühren eine 2%ige Lösung von Natriumtetraphenyloborat in Wasser zu. Nach weiterem Zusatz von 1 ml Natriumtetraphenyloboratlösung läßt man das Reaktionsgemisch 1 Std lang absitzen, trennt die kristalline Ausfällung durch Absaugen über eine feine Sinternutsche ab, trocknet sie 24 Std über Phosphorpentoxyd und wägt. Die Erfassungsgrenzen liegen zwischen 98,6 und 100,4% der Theorie. Für die volumetrische Analyse der so gewonnenen L-A-Tetraphenyloborate löst man von diesen je etwa 100 mg in 5 ml Aceton, gibt zur Lösung 45 ml Eisessig und 1 Tr. einer Lösung von 500 mg Kristallviolett in 100 ml Eisessig und titriert mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig auf Blau, wenn I oder II vorliegen, auf Grün bei Anwesenheit der anderen L-A. Die UV-Spektren der Hydrochloride und Tetraphenyloborate der genannten L-A ermittelt man in einem Beckman DU-Spektrophotometer unter Verwendung von Lösungen von 1—2 mg Substanz in 100 ml wasserfreiem Methanol. Schließlich nimmt man nach bekanntem Verfahren die IR-Spektren der L-A und ihrer Tetraphenyloborate auf (Spektren im Original), wodurch die Identifizierung der L-A ermöglicht wird.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 276—283 (1959). Food a. Drug Directorate, Ottawa (Canada). — [2] CLARK, M. W.: The Determination of Hydrogen Ions, S. 82. William and Wilkins Co., Baltimore, 1920. K. SÖLLNER